ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, WOLF-Kiel und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

159. BAND, 1. HEFT

MIT 17 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben März 1932

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Otto Schmidt, Über den Ort der Sprengung von C—C-Bindungen in Kettenmolekülen. (4. Mitteilung über Reaktionsmechanismus.) (Eingegangen am 11. 2. 32.)

Wl. Sementschenko und *E. Sawada*, Studien über Elektrolytengemische. I. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 1. 32.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt., bzw.
Herrn Prof. Dr. Simon, z. Zt. Berkeley, Cal. U.S.A.

Ordnungszahl und Bildungswärme.

Von

W. A. Roth und **G. Becker.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 12. 31.)

Um den strittigen, meist zu einfach gedachten Zusammenhang zwischen der Bildungswärme (B.-W.) „homologer“ Verbindungen und der Ordnungszahl (O.-Z.) der Glieder einer Gruppe zu finden, verwendet man am besten moderne, homogene Zahlen, d. h. Bestimmungen, die nach der gleichen Methode an reinen Materialien durchgeführt sind. Im folgenden werden neue Werte für die B.-W. von [SiO_2], [TiO_2], [ZrO_2], [HfO_2], [ThO_2] und [Ga_2O_3] gegeben, ferner eine kritische Zusammenstellung der B.-W. von Oxyden, Chloriden und Chloridlösungen aus der 1. bis 6. Gruppe sowie kurvenmässige Darstellungen. Für einige Carbide der 4. Gruppe werden die B.-W. abgeleitet.

Man hat oft angenommen, dass, genau wie die Atomvolumina, die Schmelzpunkte und andere Grössen, auch die B.-W. vergleichbarer Verbindungen Funktionen der Atomgewichte, jetzt schärfer der O.-Z., sind[1]). Aber man ist weiter gegangen: Während bei den Atomvolumina und anderen Eigenschaften die bekannten Maxima in den Kurven auftreten, hat man geglaubt, dass die B.-W. „homologer“ Verbindungen ungefähr lineare Beziehungen zu den O.-Z. zeigen. Andeutungen finden sich mehrfach in der Literatur[2]); die erste ausführliche, durch moderne Zahlen gestützte Zusammenstellung scheint die von Roth und Schwartz[3]) zu sein, wo einige Kurven abgebildet werden, die durchaus nicht linear verlaufen, sondern Maxima und Wendepunkte enthalten. Es zeigte sich durchweg, dass die Kurve für die Nebengruppe ganz deutlich beim zweiten Glied der Hauptgruppe einmündet. Wir werden sehen, dass mitunter die Kurve für die Verbindungen der Nebengruppe diejenige für die Hauptgruppe vom zweiten Glied ab glatt fortsetzt und die Kurve für das dritte und weitere Glied der Hauptgruppe abrupt abbiegt.

---

[1]) W. G. Mixter, Z. anorg. Ch. 88, 269. 1914. Daselbst ältere Literatur und Kurven auf Grund älterer Daten. [2]) W. Mielenz und H. v. Wartenberg, Z. anorg. Ch. **116**, 268. 1921. [3]) W. A. Roth und O. Schwartz, Z. physikal. Ch. **134**, 456. 1927.

Die damalige Kurve für die 4. Gruppe erlaubte, Voraussagen zu machen und einen Literaturwert (B.-W. von [ZrO_2]) als gänzlich falsch zu erklären. (Auch ein übersehener Wert für [TiO_2] wäre als unmöglich gekennzeichnet worden!) Die Voraussage ist beim [ZrO_2] fast genau eingetroffen[1]), aber wir müssen den zuerst gefundenen Wert ein wenig verbessern; für [HfO_2] hat sich aus besonderen Gründen die Voraussage nicht ganz bestätigt.

Das Zahlenmaterial hat sich seit 1927 stark vermehrt, es treten vielfach etwas andere Werte an die Stelle der damals als „beste" angenommenen. Im folgenden werden neue, sicherere Werte für [SiO_2], [ZrO_2] und [ThO_2] gegeben, die Werte für $SiCl_4$ und $TiCl_4$ verbessert. Die B.-W. aller Chloride wird etwas kleiner, weil die Vermutung[2]), dass Thomsens Zahl für die B.-W. von *HCl*-Gas etwas zu hoch ist, inzwischen an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

Ehe wir die experimentellen Daten geben, einige Vorbemerkungen! Berkenheim[3]) veröffentlichte eine Studie, die das Problem elektronisch anpackt, aber in der der Forscher in bezug auf die Auswahl der „besten" Werte zu wenig Experimentalkritik übt. Von zu einfachen theoretischen Voraussetzungen ausgehend, hält er z. B. vielfach die alten Werte von Berthelot für die sichersten — weil sie mit seinen Annahmen am besten zusammengehen. Er glaubte an eine einfache Linearbeziehung, d. h. dass der Wert der B.-W. für die Verbindung eines Elements einfach das arithmetische Mittel der Werte für die Nachbarn sei, und das ist, wie die folgenden Kurven und Zahlen ergeben werden, in sehr vielen Fällen nicht zutreffend. So berechnet er für [La_2O_3] 253·5 kcal, während man 266 kcal gefunden hat, für [ZrO_2] 225·6 kcal, während unser neuer Wert 258·1 kcal ist, für $TiCl_4$ 183 kcal, während sich nach unserer Neuberechnung 172·6 kcal ergeben, für [Ta_2O_5] 467 kcal, während uns der beste Experimentalwert 480·5 kcal zu sein scheint. Ob in den Fällen, wo unsere Schätzungen differieren, eine experimentelle Entscheidung möglich ist, scheint wenig wahrscheinlich zu sein, vielleicht bei [$ZrCl_4$] und [Nb_2O_5][4]).

---

[1]) W. A. Roth und G. Becker, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 401. 1929.
[2]) W. A. Roth, R. Grau und A. Meichsner, Z. anorg. Ch. **193**, 171, 175. 1931.
[3]) A. Berkenheim, Z. physikal. Ch. **136**, 231. 1928.
[4]) Für [Nb_2O_5] schätzen wir 465 kcal, Berkenheim aus der Linearbeziehung zwischen [P_2O_5], [Nb_2O_5] und [Ta_2O_5] 428 kcal; er hat aber übersehen, dass für [V_2O_5] bereits ein höherer Wert (430 kcal) vorliegt.

Im folgenden werden diejenigen Werte zusammengestellt, die wir nach unseren jetzigen Kenntnissen für die sichersten halten; die in den International Critical Tables (I.C.T.) als „best values" tabellierten Zahlen setzen wir, in Kilogrammcalorien umgerechnet, daneben, dann die von BERKENHEIM als wahrscheinlichste angenommenen. Die Bemerkung „Umr." besagt, dass der direkt beobachtete Wert mit Hilfe einer meist geschätzten Schmelz- oder Verdampfungswärme auf den im Kopf der Tabelle angegebenen Aggregatzustand umgerechnet worden ist. Aus dem Kurvenzug geschätzte Zahlen sind bei BERKENHEIM und uns in Klammern gesetzt.

1. Gruppe.

O.-Z.	Element	I.C.T.	Ro. und BE.	BERKENHEIM
B.-W. der festen Oxyde [Me_2O] in kcal. 15°.				
3	*Li*	141·7	143·0	142·8
11	*Na*	99·2	100·7	—
19	*K*	86·3	86·2	—
37	*Rb*	82·9	82·9	—
55	*Cs*	82·2	84·7	100
29	*Cu*	39·9	40·6	—
47	*Ag*	7·0	6·4	—
79	*Au*	—	(— 34)	—
B.-W. der festen Chloride [$MeCl$].				
3	*Li*	97·4	97·1	93·8
11	*Na*	98·4	98·4	97·9
19	*K*	104·3	103·6	102·7
37	*Rb*	105·0	104·6	105·0
55	*Cs*	106·5	106·2	106·4
29	*Cu*	32·5	32·4	—
47	*Ag*	30·6	31·0	—
79	*Au*	10·3	8·3	—
B.-W. des gelösten Chlorides $MeCl$, aq.				
3	*Li*	106·0	105·8	—
11	*Na*	97·1	97·2	—
19	*K*	99·9	99·2	—
37	*Rb*	100·5	100·1	—
55	*Cs*	101·8	101·3	—

2. Gruppe.

O.-Z.	Element	I.C.T.	Ro. und Be.	Berkenheim
		B.-W. der festen Oxyde [*MeO*].		
4	*Be*	141·2	137·6	—
12	*Mg*	145·8	145·8	143·9
20	*Ca*	151·7	152·1	152·1
38	*Sr*	140·7	141·2	—
56	*Ba*	133·1	133·4	—
88	*Ra*	—	(etwa 95)	—
30	*Zn*	83·4 bis 84·3	83·0	—
48	*Cd*	65·2	64	—
80	*Hg*	21·7	21·5	—
		B.-W. der festen Chloride [$MeCl_2$].		
4	*Be*	112·5	112·5	112·6
12	*Mg*	153·2	152·5	151·1
20	*Ca*	190·7	190·6	169·9
38	*Sr*	197·9	197·0	184·7
56	*Ba*	205·3	205·0	197·1
88	*Ra*	—	(etwa 186)	(197)
30	*Zn*	99·3	99·0	—
48	*Cd*	93·0	92·2	--
80	*Hg*	53·4	53·3	—
		B.-W. der gelösten Chloride $MeCl_2$, aq.		
4	*Be*	163·7	163·7	—
12	*Mg*	189·1	188·4	—
20	*Ca*	208·7	208·0	—
38	*Sr*	209·1	208·4	—
56	*Ba*	207·6	207·1	—
88	*Ra*	—	(etwa 174)	—
30	*Zn*	115·3	114·5	—
48	*Cd*	96·1	95·4	—
80	*Hg*	50·2	50·0	—

3. Gruppe.

O.-Z.	Element	I. C. T.	Ro. und Be.	Berkenheim	Bemerkung
		B.-W. der festen Oxyde [Me_2O_3].			
5	*B*	280	282	282·1	—
13	*Al*	399	381	—	krist.
21	*Sc*	—	(407)	(392)	—
39	*Y*	—	(441)	(423)	—
57	*La*	—	457	—	—
59	*Pr*	417	412	—	—
60	*Nd*	435	435	—	—
31	*Ga*	—	255·5	—	Korund-Typ
49	*In*	24?[1]	220	—	—
81	*Tl*	—	120	—	—
		B.-W. der festen Chloride [$MeCl_3$].			
5	*B*	fl. 93·7	97	fl. 93·4	Umr.
13	*Al*	166·8	170·5	161·0	—
21	*Sc*	—	(202)	(202)	—
39	*Y*	—	(243)	(231)	—
57	*La*	266·7	266	(253·5)	—
59	*Pr*	240·4	240	—	—
60	*Nd*	247	250	—	—
31	*Ga*	—	127	—	—
49	*In*	128·6	128·5	—	—
81	*Tl*	80·7	80	—	—

[1]) Die Zahl in den I.C.T. ist irrig. Rechnet man die alte Angabe (A. Ditte, C. r. **72**, 858. 1871) mit dem modernen Atomgewicht, dem Wasserdampfdruck der zur Lösung des Metalls benutzten, etwa 30%igen Schwefelsäure und dem modernen Wert für die B.-W. des Wassers um, so erhält man:

$$2\,[In] + 3\,H_2SO_4,\ \text{sol.} = In_2(SO_4)_3,\ \text{sol.} + 3\,(H_2) + 98{\cdot}8_6\ \text{kcal.}$$

$$[In_2O_3] + 3\,H_2SO_4,\ \text{sol.} = In_2(SO_4)_3,\ \text{sol.} + 3\,H_2O + 79{\cdot}1_6\ \text{kcal.}$$

$$3\,(H_2) = 1{\cdot}5\,(O_2) = 3\,H_2O + 205{\cdot}1_8$$

$$2\,[In] + 1{\cdot}5\,(O_2) = [In_2O_3] + 225\ \text{kcal.}$$

Da Ditte nach seiner Methode und unserer Umrechnung für [MgO] und [ZnO] etwas zu hohe Zahlen findet (152 statt 146, 85·5 bis 90·5 statt 83), dürfte auch die Zahl für [In_2O_3] etwas zu hoch sein. Wir hatten, ehe uns die Arbeit von Ditte bekannt wurde (sie ist im L.-B.-R.-S. übersehen), etwa 215 kcal geschätzt. Wir nehmen zunächst als wahrscheinlichsten Wert +220 kcal an und hoffen, die Zahl bald nachmessen zu können. — Der Einfluss des Calcinierens auf die Stabilität von [ZnO], den de Forcrand und Ditte finden, ist nochmals nachzuprüfen.

4. Gruppe.

O.-Z.	Element	I. C. T.	Ro. und Be.	Berkenheim	Bemerkung
		B.-W. der festen Oxyde [MeO_2].			
6	*C*	gasf. 94·4	100	gasf. 94·4	Umr.
14	*Si*	201·3	207·8	—	Quarz
22	*Ti*	217·4	218·7	217·4	Rutil
40	*Zr*	178·7	258·1	(225·6)	monoklin
72	*Hf*	—	272	—	„
90	*Th*	330·9	292·6	—	regulär
32	*Ge*	—	(133)	—	—
50	*Sn*	138·1	137	—	—
82	*Pb*	62·6	65·5	—	—
		B.-W. der flüssigen Chloride $MeCl_4$.			
6	*C*	33·2	23·5	25·4	—
14	*Si*	149·1	154·0	128·1	—
22	*Ti*	183·5	185	(183)	—
40	*Zr*	—	(242)	(232·4)	—
90	*Th*	fest 335	294	fest 339·4	Umr.
32	*Ge*	—	(etwa 128)	—	—
50	*Sn*	127·4	127	—	—
82	*Pb*	—	(etwa 35)	—	—

5. Gruppe.

O.-Z.	Element	I. C. T.	Ro. und Be.	Berkenheim	Bemerkung
		B.-W. der festen Oxyde [Me_2O_5].			
7	*N*	14·6	12	—	—
15	*P*	366	370	369·7	—
33	*As*	217·9	219·4	—	—
51	*Sb*	230·8	230	—	—
23	*V*	437·3	437	—	—
41	*Nb*	—	(465)	(428)	—
73	*Ta*	300·1	480	(467)	—
		B.-W. der flüssigen Chloride $MeCl_3$.			
7	*N*	— 55	— 55	—	—
15	*P*	76·9	76	—	—
33	*As*	fest 72·4?[1]	73	—	—
51	*Sb*	88·3	91·5	—	—
83	*Bi*	fest 90·6	86	—	Umr.
23	*V*	—	186	—	Umr.
41	*Nb*	—	(280)	—	—
73	*Ta*	—	(346)	—	—

[1]) Wohl ein Versehen in den I.C.T.

6. Gruppe.

O.-Z.	Element	I. C. T.	Ro. und Be.	Berkenheim	Bemerkung
B.-W. der festen Oxyde $[MeO_3]$.					
8	*O*	—	sehr stark negativ	—	—
16	*S*	103·2	107·6	—	Umr.
34	*Se*	—	(70?)	—	—
52	*Te*	83·2	84	—	—
24	*Cr*	136·0	147·8	140	—
42	*Mo*	174	178	175	—
74	*W*	191·4	196	194·6	—
92	*U*	290·1	293	—	—

Wie man sieht, gehen wir mit den I.C.T. meist einig, ausser wo uns neueres, wie wir glauben, sichereres Material zur Verfügung stand. Wo uns in den I.C.T. Irrtümer vorzuliegen scheinen, haben wir das bem .t. In einigen Fällen haben wir die Werte der I.C.T. übernommen, wo die Zahlen im Landolt-Börnstein-Roth-Scheel (L.-B.-R.-S.) fehlen. Die meist kleinen Abweichungen zu erklären, würde zu weit führen; die anders eingesetzte B.-W. von (HCl) haben wir schon erwähnt. Wo die hier aufgeführten Werte von denen im L.-B.-R.-S. abweichen, halten wir sie für richtiger als die dort tabellierten.

Die Fig. 1 bis 6 geben den Zusammenhang zwischen den O.-Z. und den B.-W. in den einzelnen Gruppen graphisch wieder, wobei die Zahlen der 4. Spalte in der obigen Zusammenstellung benutzt worden sind. Inter- oder extrapolierte Werte sind eingeklammert.

In Fig. 1 setzt bei den Oxyden die Nebengruppe den Zug der Hauptgruppe nach den ersten beiden Gliedern so deutlich fort (bei den Chloriden nicht!), dass man die B.-W. von $[Au_2O]$ ziemlich sicher schätzen kann; sie müsste zu messen sein durch Reduktion mittels SO_2, aq oder durch Zersetzung mit H_2O_2, aq. Für das Alkalimetall 87, das kürzlich gefunden zu sein scheint, extrapolieren sich, wenn die Zahlen für *Rb* und *Cs* sicher sind, etwas kleinere B.-W. als für *Cs*. Die Aussichten, sie zu messen, scheinen gering. Für die Chloride der Nebengruppe schwingt die Kurve etwa bei der O.-Z. 50 deutlich nach oben, was sich in der 2., 3. und 5. Gruppe wiederholt, vielleicht auch in der 4. Gruppe.

In Fig. 2 fallen sämtliche Zahlen für *Sr* aus dem glatten Kurvenzug heraus, sie müssten nachgeprüft werden. Wären die Zahlen richtig,

so würde zwar BERKENHEIMS Mittelwertgesetz ziemlich gut gelten, sämtliche drei Kurven aber würden einen ganz scharfen Knick beim Calcium zeigen; das kommt uns nach dem Verlauf der Kurven für die anderen Gruppen unwahrscheinlich vor.

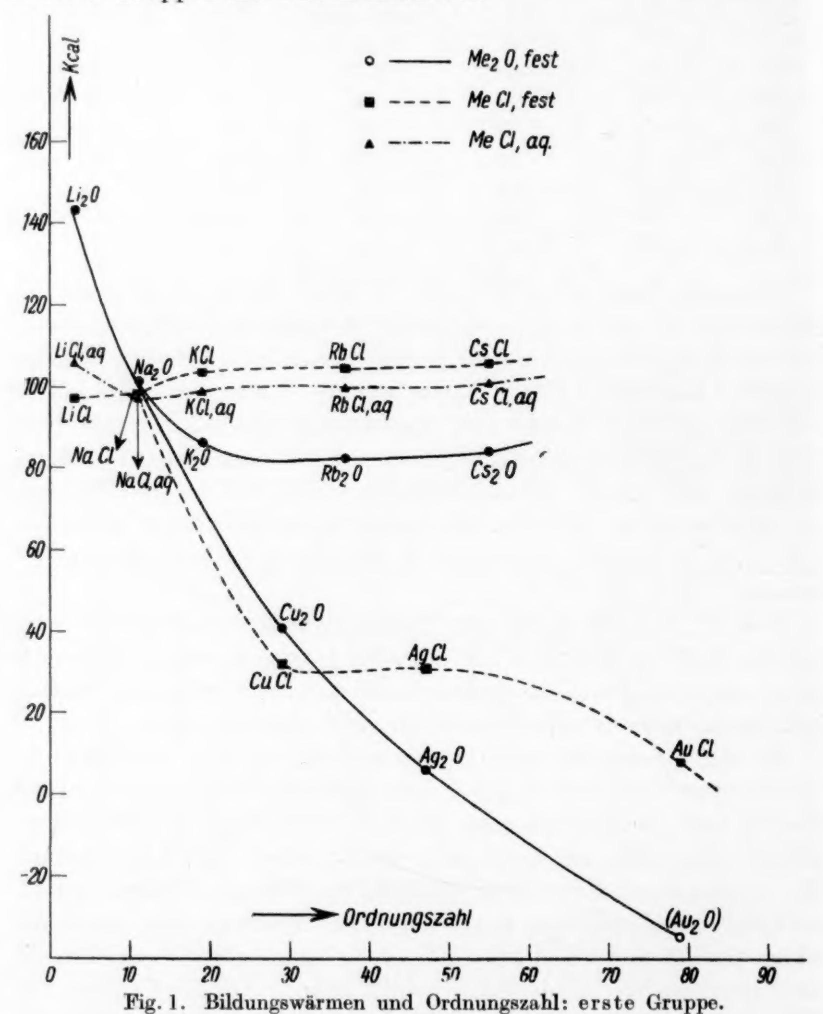


Fig. 1. Bildungswärmen und Ordnungszahl: erste Gruppe.

Diese Unsicherheit der *Sr*-Werte erschwert die Voraussage der Zahlen für das Radium. Die einzige Wärmetönung, die man bei der Kostbarkeit der Radiumsalze gut messen könnte, ist die Lösungswärme von anhydrischem Chlorid, die sich aus der Differenz der beiden

Kurven für [$MeCl_2$] und $MeCl_2$, aq zu etwa −12 kcal ergeben würde. Wie stark die Lösungswärmen der anhydrischen Chloride mit steigender O.-Z. abnehmen, geht aus den Kurven für die Haupt- und Nebengruppe hervor. Ob sie für [$RaCl_2$] wirklich so stark negativ wird, müsste sich feststellen lassen.

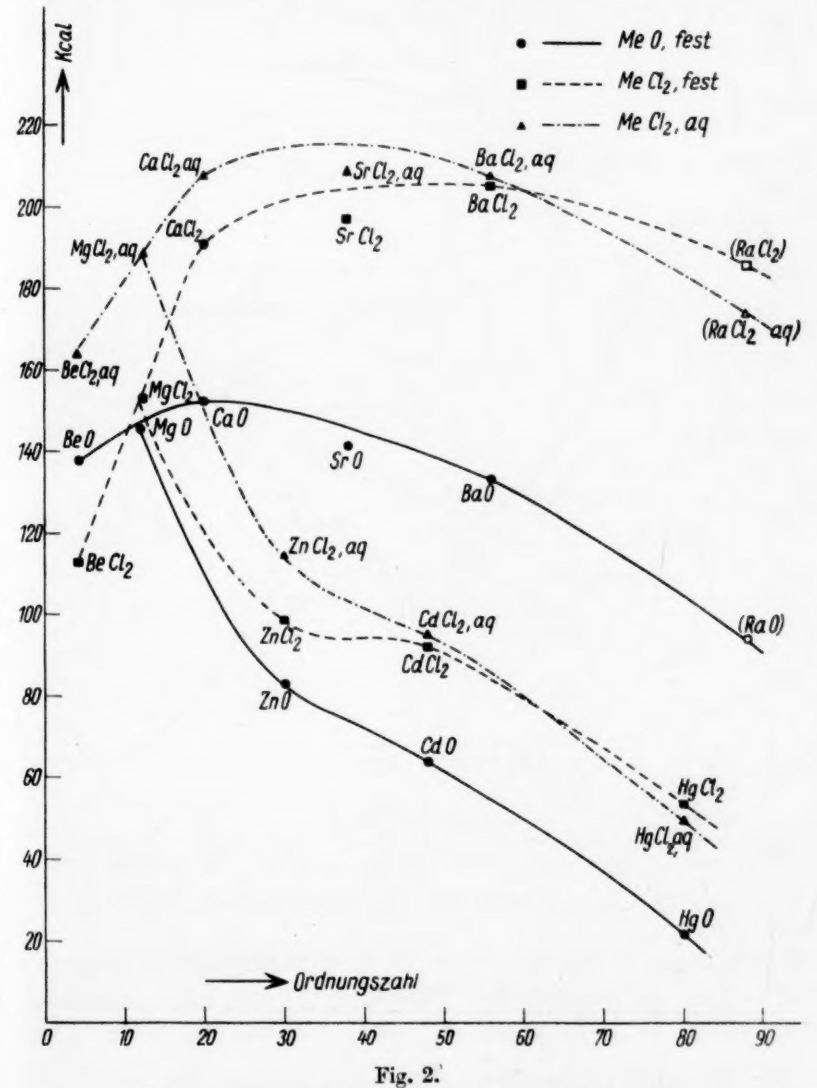


Fig. 2.
Bildungswärmen und Ordnungszahl: zweite Gruppe.

In Fig. 3 liegen leider für die seltenen Erden nur wenig Zahlen vor. Auffallend ist das scharfe Absinken der Kurven vom Lanthan ab. Bei [In_2O_3] schwingt die Kurve für die Oxyde der Nebengruppe noch deutlicher nach oben als bei [*CdO*].

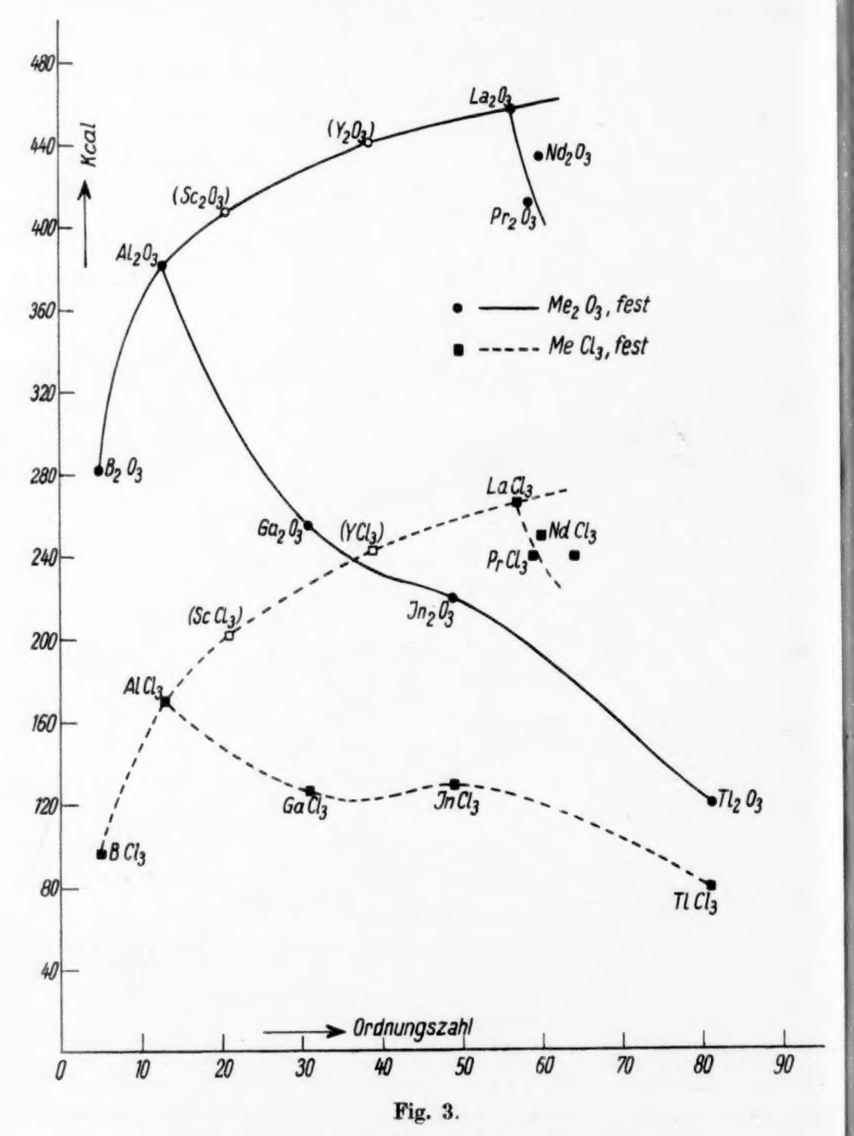


Fig. 3.

Bildungswärmen und Ordnungszahl: dritte Gruppe.

In Fig. 4 fällt das Herausfallen der Zahlen für [TiO_2], $TiCl_4$ und [HfO_2] aus der Kurve auf. Für [HfO_2] hatte V. M. Goldschmidt die Voraussage von Roth und Schwartz (loc. cit.) schon bezweifelt und wegen der fast gleichen Atomradien von [*Zr*] und [*Hf*] (Tarnung!)

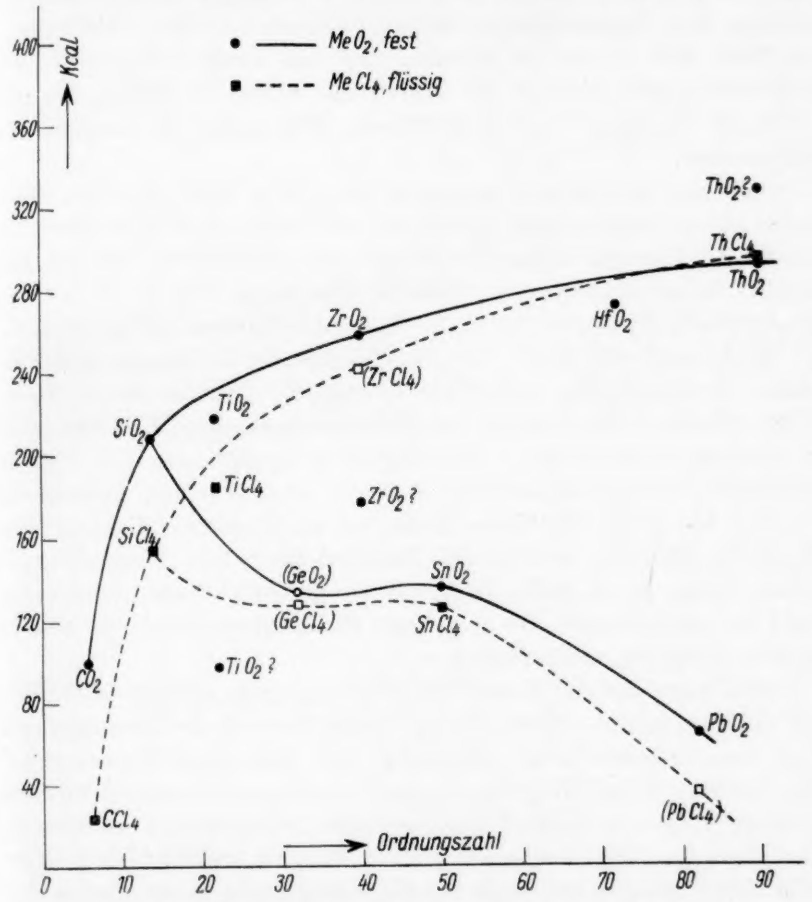


Fig. 4. Bildungswärmen und Ordnungszahl: vierte Gruppe.

eine grössere Ähnlichkeit der B.-W. beider Oxyde vorausgesagt[1]); seine Prophezeiung ist genau eingetroffen. Das Herausfallen der Zahlen für das *Ti* muss einen anderen Grund haben, nach V. M. Goldschmidt

[1]) Diskussion gelegentlich einer Sitzung des Vereins Deutscher Chemiker Braunschweig in Clausthal im März 1931.

(briefliche Mitteilung) die andere Koordinationszahl. Sowohl beim $[TiO_2]$ wie beim $[ZrO_2]$ konnte je ein älterer Literaturwert als gänzlich irrig erwiesen werden. Da die Kurve für die B.-W. der Oxyde in der 2., 3. und 5. Gruppe bei der O.-Z. von etwa 50 immer deutlicher nach oben schwingt, ist das auch für die 4. Nebengruppe anzunehmen, so dass man für $[GeO_2]$ etwa 133 kcal erwarten dürfte. Wir hoffen, die Zahl bald messen zu können. Der uns weniger wahrscheinlich dünkende glatte Verlauf der Kurve mit einem Maximum für die O.-Z. 32 würde zu +177 kcal führen. Hier muss das Experiment entscheiden.

Aus der Hydrolysierungswärme von $GeCl_4$ (eine einzige, aber recht sichere Bestimmung von Roth und Schwartz) folgt, dass die B.-W. des flüssigen Tetrachlorids nur um 7 kcal kleiner ist, als die des kristallisierten Dioxyds. Weitere Messungen von $GeCl_4 \rightarrow GeO_2$ sind geplant. Finden wir für die B.-W. von $[GeO_2]$ etwa 130 bis 135 kcal, so würde auch die Kurve für die Chloride der 4. Nebengruppe die starke ~-Schwingung zeigen wie die für die Chloride der anderen Nebengruppen. Das erwarten wir per analogiam. Eine Erklärung für das häufige Auftreten der ~-Schwingung in der Nähe der O.-Z. von 50 können wir nicht geben und müssen sie den Atomphysikern überlassen.

Die Kurve für die Tetrachloride ist unsicherer als diejenige für die festen Dioxyde, weil für das Endglied $PbCl_4$ kein Wert vorliegt. Wenn dessen B.-W. tiefer liegt, als wir geschätzt haben, rückt die Zahl für $GeCl_4$ höher! Ob es gelingt, $PbCl_4$ calorimetrisch zu untersuchen, erscheint zweifelhaft.

Wir legen auf die Kurve der festen Dioxyde mehr Gewicht als auf die der Chloride. Denn für die festen Dioxyde der Hauptgruppe liegt zum erstenmal eine vollständige und homogene Versuchsreihe vor, die bis auf das $[CO_2]$ von den gleichen Experimentatoren mit der gleichen Apparatur (siehe Experimenteller Teil) gemessen worden ist. Der Wert für (CO_2) aus gewöhnlichem Graphit erscheint aber ebenfalls sicher zu sein, und auch für die Umrechnung in den festen Zustand liegen genügend zuverlässige Werte vor.

In Fig. 5 fällt auf, dass die Kurve für die Nebengruppe den Zug der Hauptgruppe vollkommen regelmässig fortsetzt, sowohl bei den festen Pentoxyden wie bei den flüssigen Trichloriden (für die Pentachloride lag nicht genügend Zahlenmaterial vor). Die Kurven verlaufen so regelmässig, dass es nicht zu kühn erscheint, selbst für das $TaCl_3$ eine Voraussage zu wagen.

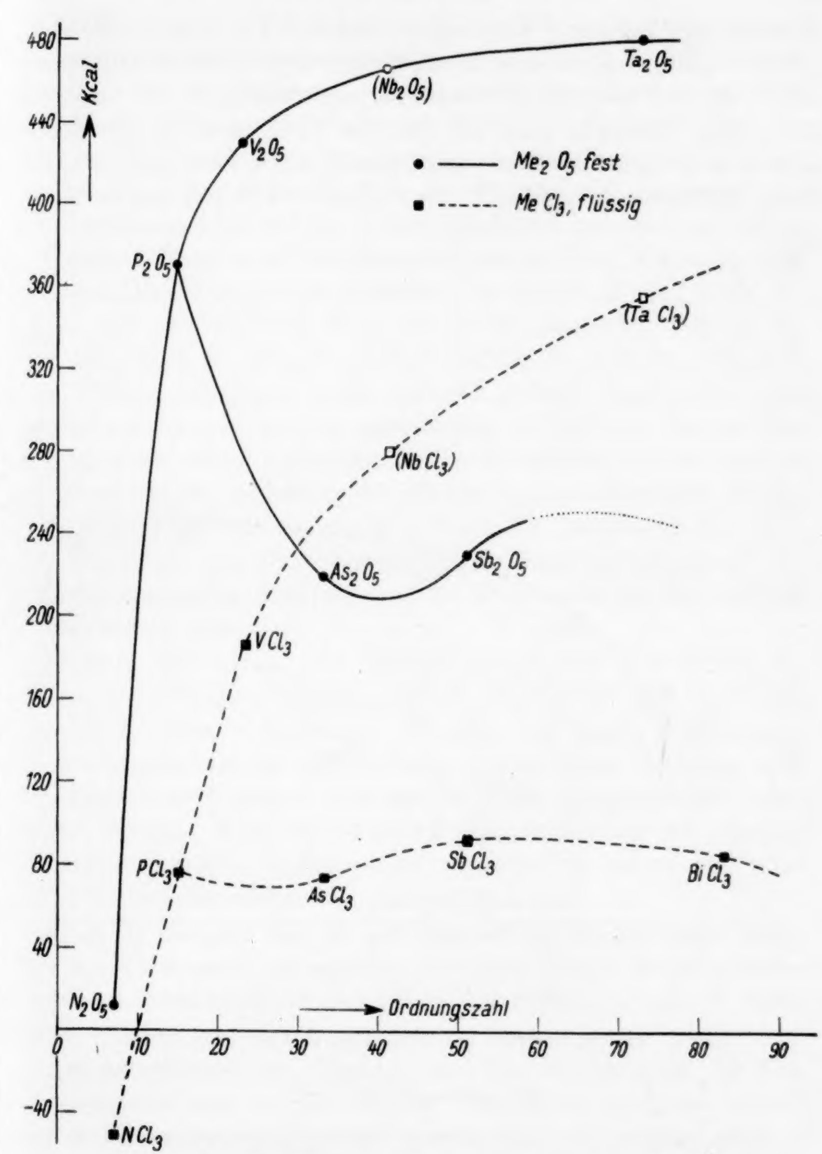


Fig. 5. Bildungswärmen und Ordnungszahl: fünfte Gruppe.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in der leider etwas mageren Fig. 6, wo für das hypothetische $[O_4]$ ein stark negativer Wert angenommen werden muss und sich eine glatte Fortsetzung der Kurve in die der

Nebengruppe bis zum [WO_3] ergibt, während die Zahl für das [UO_3] gänzlich aus dem Kurvenzug herausfällt. Der Wert für [WO_3] ist recht sicher, da vier verschiedene Bestimmungen vorliegen, die nur wenig differieren. Vielleicht muss die Zahl für [UO_3] nachgeprüft werden, obwohl zwei ungefähr übereinstimmende, nach zwei ganz verschiedenen Methoden gefundene Werte vorliegen: 293 und 303 kcal.

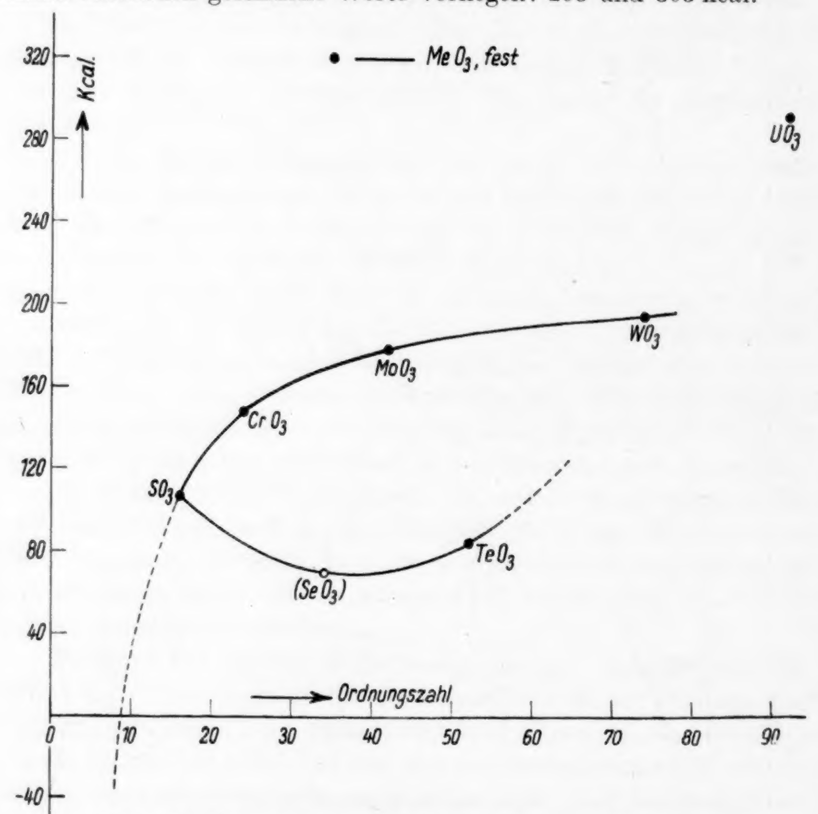


Fig. 6. Bildungswärmen und Ordnungszahl: sechste Gruppe.

Experimenteller Teil.

Stets wurden die Oxydationen in der calorimetrischen Bombe ausgeführt, wenn möglich in der gewöhnlichen Makroapparatur. Da von Hafnium nur 200 mg zur Verfügung standen, musste mit der Mikrobombe gearbeitet werden, doch überzeugten wir uns bei Zirkon und Thorium davon, dass die Messungen in beiden Apparaturen praktisch identische Resultate ergeben.

Die Eichung der Calorimeter wurde mit Benzoesäure und Salicylsäure ausgeführt. Die Wasserwerte waren 2807·1 ± 0·6 und 529 ± 0·2 cal pro Grad. Als Hilfssubstanz wurde wieder Paraffinöl verwendet, dessen Verbrennungswärme früher zu 10991 ± 2 cal/g bestimmt war; zwei neue Verbrennungen gaben fast den gleichen Wert, die Substanz hatte sich also nicht verändert. Die Arbeitsweise und die Berechnung des Wärmeaustausches mit der Umgebung ist oft beschrieben worden.

Folgende Materialien kamen zur Untersuchung: Gallium von den Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall, das nach der Analyse der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 0·07% *Zn*, 0·04% *Cu*, 0·01% *Pb*, 0·003% *Fe* und 0·002% *Ni* enthielt. Für diese kleinen Verunreinigungen wurde keine Korrektur angebracht. Das metallische Silicium enthielt ausser etwas Dioxyd, das bei der Verbrennung nicht störte, 0·75% *FeSi*. Das metallische Titan war uns vom Werner-Werk, Abteilung für Elektrochemie, Siemens & Halske, zur Verfügung gestellt, es war von Herrn Dr. Kroll, Luxemburg, durch Reduktion des Tetrachlorids mittels Natrium hergestellt und im Hochfrequenzofen geschmolzen. Es erwies sich bei der Analyse als vollkommen rein.

Zirkon, Hafnium und Thorium war uns von Herrn Dr. de Boer von Philips Glühlampenfabrik, Eindhoven, zur Verfügung gestellt. Die Metalle waren aus Dämpfen auf einer Wolframseele niedergeschlagen und bis auf die sehr kleine Menge Wolfram rein. Meist konnte unverbranntes Wolfram im Verbrennungsprodukt nachgewiesen werden. Aber auch eine partielle Oxydation der geringen Wolframmenge würde die Zahlen nur unwesentlich ändern; wir sahen daher von einer Korrektur ab.

Allen Firmen, die uns bei der Beschaffung der kostbaren Materialien behilflich waren, namentlich aber Herrn Dr. de Boer, möchten wir auch an dieser Stelle herzlich für die Unterstützung unserer Arbeit danken.

Die Arbeitsweise im einzelnen und die Bestimmung der Verbrennungsquote war von Fall zu Fall verschieden und wird bei den einzelnen Elementen abgehandelt werden.

a) Gallium.

Das bis auf $1\,^1/_4\,^0/_{00}$ reine Metall wurde, anfangs ohne Zerkleinerung, später fein gemörsert, mit 0·2 bis 0·3 g Paraffinöl vermengt. Die Verbrennung geschah in einer Makrobombe üblicher Konstruktion

(Wasserwert mit Benzoesäure und Salicylsäure bestimmt: 2807·1±0·6). Das Quarzschälchen, das das Verbrennungsgut aufnahm, wurde mit frisch ausgeglühtem ZrO_2 ausgekleidet, um jede Silicatbildung zu verhindern. Das hatte guten Erfolg, aber die Wägungen waren infolge von Wasseranziehung des ZrO_2 erschwert; nach Tränkung der Auskleidung mit Paraffinöl trat keine Gewichtszunahme mehr ein. Es wurde genau nach Zeit gewogen und zweimal bestimmt, um wieviel die Verbrennungswärme des Paraffinöls zu niedrig gefunden wurde. Diese Zahl, im Mittel 13·5 cal, wurde später als Korrektur eingesetzt, sie entspricht einer Wasseranziehung von 1·25 mg.

Als stückiges *Ga* verbrannt wurde, war die Oxydation nur oberflächlich, aber es trat keine Verstäubung des Oxyds ein, so dass die Sauerstoffzunahme genau bestimmt und auf 48 g Sauerstoff umgerechnet werden konnte. Nach dem Zerkleinern war die Oxydation anscheinend vollständig, aber die Verstäubung so stark, dass eine Wägung unmöglich wurde. Um uns von der Vollständigkeit der Verbrennung zu überzeugen, wurde der Rückstand im Schälchen nochmals mit Paraffinöl getränkt und das Paraffinöl verbrannt. Es resultierten im Mittel 13·1 cal weniger, als sich aus der Verbrennungswärme des Paraffinöls, der Zündungswärme, der Verbrennungswärme des Fadens und der B.-W. der verdünnten Salpetersäure berechnete. Da das Resultat vollkommen mit dem der Blindversuche übereinstimmt, musste auf vollständige Oxydation des Metalls geschlossen werden. Beim Lösen des $[Ga_2O_3]$ aus den letzten beiden Versuchen in Säure trat keine Gasentwicklung auf, was ebenfalls die Vollständigkeit der Oxydation erweist.

Das bei der hohen Temperatur entstandene $[Ga_2O_3]$ hatte, wie zu erwarten, Korundtyp (Röntgenuntersuchung durch Fräulein Dr. A. Lindner):

Einwaage in Gramm	Paraffinöl in Gramm	Δt korrigiert in Grad	beob. cal	Korrektur cal	cal für *Ga*	oxydiert in Proz.	kcal für $[Ga_2O_3]$
0·56040	0·22895	0·9750	2736·9	2545·8	191·1 + 13·5	20·1	253·4
0·52240	0·26660	1·3905	3903·3	2958·7	944·6 + 13·5	100	255·7
0·50860	0·29500	1·4915	4186·9	3274·5	912·3 + 13·5	100	253·3

Die Übereinstimmung der Werte ist gut, wenn man bedenkt, dass im ersten Versuch nur 7·5%, in den beiden anderen etwa 30% der beobachteten Temperaturerhöhung auf die Oxydation des *Ga* kommen,

und dass ein Ablesefehler von 0·0005° 1·4 kcal entspricht. Die drei Versuche müssen verschieden bewertet werden. Der wahrscheinlichste Wert ist: $3[Ga]+1^1/_2(O_2)=[Ga_2O_3]_{\text{rhomboedr}}+\mathbf{255{\cdot}8\ kcal}$ bei 20° und konstantem Druck. Die Unsicherheit beträgt knapp 1 kcal (etwa 0·4 %). Ein Vergleichswert liegt nicht vor.

b) Silicium.

Der sicherste vorliegende Wert für die B.-W. von $[SiO_2]$ scheint der von ROTH und D. MÜLLER[1]) zu sein: $+204\pm2{\cdot}1$ kcal bei etwa 20° und konstantem Druck, für metallisches $[Si]$ und kristallisiertes $[SiO_2]$ unbekannter Modifikation, voraussichtlich α-Cristobalit. Die verhältnismässig grosse Streuung hat ihren Grund in der Analysenmethode (Bestimmung des unverbrannten *Si* durch Lösen in konzentrierter Kalilauge). Wenn eingeschlossene Substanz der Lösung entgeht, resultieren kleine Werte!

Es wurde das von ROTH und D. MÜLLER verwendete $[Si]$ mit 0·75 % Eisensilicid und einigen Prozenten $[SiO_2]$ benutzt. Da bei den vorliegenden Versuchen die Sauerstoffaufnahme bestimmt wurde, störte das beigemengte $[SiO_2]$ nicht. Für eine eventuelle Oxydation des Eisensilicids konnte keine Korrektur angebracht werden: die B.-W. der Verbindung ist unbekannt, die Analyse wäre schwierig gewesen. Da nur etwa ein Drittel der Einwaage oxydiert wurde, ist es wenig wahrscheinlich, dass sich erhebliche Mengen des recht stabilen Silicids oxydierten. Eine Überschlagsrechnung ergab, dass, auch wenn jene einfache Annahme nicht zutrifft, das Resultat kaum eine Änderung erfährt.

Bei der Verbrennung des Zirkons wurde beobachtet (siehe unten), dass das in der Bombe zur Aufnahme der Salpetersäure und zur Sättigung des Bombeninnern mit Dampf einpipettierte Wasser [im Laboratoriumsjargon kurz mit „sentina“[2]) bezeichnet] einen deutlichen TYNDALL-Kegel zeigte, der stärker war als bei den Blindversuchen mit Paraffinöl allein. Es war also verstäubtes Oxyd kolloid gelöst. Der Eindampfrückstand der sentina war bei den Blindversuchen der angewandten Menge Paraffinöl ungefähr proportional; bei diesen Versuchen kann der schwache TYNDALL-Kegel durch etwas von der Armatur gelöstes *AgBr* hervorgerufen sein. Es musste also, um die Gewichtszunahme fehlerfrei zu erhalten, nicht nur das Schälchen und

[1]) ROTH und D. MÜLLER, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 255. 1929. Daselbst Diskussion der (kleineren) älteren Werte. [2]) Vgl. z. B.: CICERO, Ep. ad fam. **9**, 15, 32.

das an Bombenwand und Armatur verstäubte Oxyd gewogen, sondern auch die sentina eingedampft werden, wobei am Eindampfrückstand eine aus den Blindversuchen abgeleitete Korrektur anzubringen war. Für die beim *Si* benutzten 0·03 g Paraffin ergaben sich in drei Blindversuchen 0·6, 0·3 und 0·4 mg Rückstand; bei starkem Glühen nahm das Gewicht etwas ab.

Gezündet wurde mit einem gewogenen Platindraht, der das mit Paraffin benetzte Silicium direkt berührte. Verteilte man das Paraffinöl auf der ganzen Oberfläche oder vermischte es mit dem Verbrennungsgut, so schmolz das Verbrennungsprodukt gar nicht oder nur teilweise, und die Bildungswärme von SiO_2 fiel unter starker Streuung zu niedrig aus (+173 bis 194 kcal bei nur 15 bis 25% Oxydation). Einen Grund vermögen wir nicht anzugeben; wir dachten an die Entstehung eines Suboxyds.

Verteilte man aber das Paraffinöl vorsichtig in kleine Rillen, die mit einem Spatel in die Oberfläche des [*Si*] (0·2 bis 0·35 g, feinst gepulvert) gezogen waren, und bog den Platindraht den Rillen entsprechend, so verbrannten etwa 38% der Einwaage zu einer geschmolzenen Masse, etwa 70% der Wärmetönung kam auf die Oxydation des [*Si*], die Werte streuten wenig und waren höher. Die Unsicherheit des Resultats betrug, obwohl nur 0·2° bis 0·3° Temperaturerhöhung auf die Oxydation des [*Si*] kam, etwa 0·2%:

Paraffin in Gramm	Δt korrigiert in Grad	gesamt cal	Korrektur cal	cal für *Si*	O_2-Zunahme	kcal für 32·000 g
0·02855	0·4125	1158·7	316·4	842·3	0·13190	204·3
0·02765	0·2815	790·2	366·0	484·2	0·07560	205·0
0·02900	0·3235	908·1	320·4	587·7	0·09180	204·9
0·02805	0·3675	1031·6	310·0	721·6	0·11325	203·9
0·02745	0·3500	982·5	303·4	679·1	0·10575	205·5
0·02720	0·3255	913·7	300·3	613·4	0·09515	206·3

Das Mittel ist 205·0 ± 0·3 kcal bei konstantem Volumen, also $[Si] + (O_2) = [SiO_2] + 205{\cdot}6 \pm 0{\cdot}3$ kcal bei etwa 20° und konstantem Druck.

Der mittlere Fehler eines Versuchs beträgt nur $^1/_3$%, nicht ganz 0·001° Temperaturerhöhung entsprechend. Das Mittel fällt noch innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen von Roth und D. Müller. Würde man annehmen, dass sich Eisen und Silicium an der Sauerstoffaufnahme entsprechend der anwesenden Mengen beteiligten, so würde das Resultat um etwa 0·1 kcal grösser werden.

Die Röntgenuntersuchung durch Fräulein Dr. A. LINDNER ergab, dass sich nicht Quarz, sondern α-Cristobalit gebildet hatte. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die Temperatur bis über den Schmelzpunkt des Platins stieg und dann rasch absank. Nach WIETZEL (siehe L.-B.-R.-S.) beträgt die Umwandlungswärme in α-Quarz $+2{\cdot}2$ kcal pro Mol. Also ist die B.-W. von [α-Quarz] aus metallischem [Si] bei 20° und konstantem Druck **$+207{\cdot}8$ kcal.** Dieser Wert ist höher als alle bisher angenommenen.

Wir benutzen diese Zahl, um die B.-W. von $SiCl_4$ neu zu berechnen. ROTH und SCHWARTZ hatten (loc. cit.) für die Hydrolysierungswärme zu Silicagel $+70{\cdot}0_9$ kcal gefunden, ROTH und CHALL[1]) für die Umwandlungswärme von Silicagel in [α-Quarz] (bei 50°) $+3{\cdot}44$ kcal, was mit einer neueren, unveröffentlichten Messung von ROTH und H. TROITZSCH fast übereinstimmt:

$$SiCl_4 + 2\,H_2O + \text{aq} = SiO_2\text{-Gel} + 4\,HCl,\ \text{aq} + 70{\cdot}0_9\ \text{kcal}$$
$$SiO_2\text{-Gel} = [SiO_2]_{\alpha\text{-Quarz}} + 3{\cdot}44\ \text{kcal}$$
$$[Si] + (O_2) = [SiO_2]_{\alpha\text{-Quarz}} + 207{\cdot}8\ \text{kcal}$$
$$2\,(H_2) + 2\,(Cl_2) + \text{aq} = 4\,HCl,\ \text{aq} + 156{\cdot}4\ \text{kcal}$$
$$2\,(H_2) + (O_2) = 2\,H_2O + 136{\cdot}70$$
$$[Si] + 2\,(Cl_2) = SiCl_4 + \mathbf{154{\cdot}0\ kcal.}$$

BERTHELOTS alter Näherungswert würde zwar besser mit dem Wert für $TiCl_4$ zusammengehen, wir müssen ihn aber für irrig halten. Die Verbrennungswärme von [SiC] soll nachgeprüft werden.

c) Titan.

Es sei auf die ausführliche Mitteilung von uns[2]) hingewiesen, wo die Behandlung des Verbrennungsgutes, das anfangs noch niedere Oxyde enthielt, beschrieben ist. Das dort gegebene Resultat bleibt zahlenmässig unverändert, nur hat inzwischen die Röntgenuntersuchung des bei vollständiger Verbrennung entstandenen Oxyds durch Fräulein Dr. A. LINDNER ergeben, dass nicht, wie aus dem spez. Gewicht hervorzugehen schien, Anatas entstanden war, sondern der stabilere Rutil: $[Ti]_{\text{metall}} + (O_2) = [TiO_2]_{\text{Rutil}} + \mathbf{218{\cdot}7 \pm 0{\cdot}3\ kcal}$ bei etwa 20° und konstantem Druck. Inzwischen fanden A. SIEVERTS und A. GOTTA[1]) mit selbsthergestelltem [Ti] in der Mikrobombe den etwas höheren Wert von **$+220{\cdot}7 \pm 0{\cdot}1$ kcal** bei konstantem Druck. Vielleicht

[1]) W. A. ROTH und P. CHALL, Z. Elektrochem. **34**, 185. 1928. [2]) Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 55 bis 60. 1931.

ist die Differenz durch eine Spur okkludierten Wasserstoffs zu erklären: 1‰ (die Analyse ergab 99·9% *Ti*) würde die Zahl auf 219·3 kcal reduzieren.

Die B.-W. von $TiCl_4$ ist nur angenähert zu berechnen. Thomsen hydrolysierte $TiCl_4$ mit viel Wasser und fand $+57·8_7$ kcal. Dabei blieb ein Teil des TiO_2 in Lösung, der Rest schied sich als wasserhaltiges Gel aus, also ein gänzlich undefiniertes, wahrscheinlich durch Alterung auch thermisch veränderliches System. Beim Neutralisieren des Systems mit $4\,NaOH$, aq erhielt Thomsen nur $+47·6_6$ kcal statt $+54·9_6$ kcal; dabei schied sich das TiO_2 vollständig und amorph aus. Die Umwandlungswärme des amorphen Stoffes in Rutil ist nicht genau bekannt. Man könnte sie aus zwei Versuchen von Mixter ableiten, der bei der direkten Verbrennung von $[Ti]$ zu $[TiO_2]_{krist}$ in der Bombe $+218·7$ kcal erhielt, indirekt nach der unsichereren Na_2O_2-Methode für amorphes TiO_2 nur 215·6 kcal. Der Unterschied von 3·1 kcal scheint gegenüber den Beobachtungen an SiO_2 etwas klein. Durch Kombination obiger Zahlen erhält man:

$$TiCl_4 + 2\,H_2O + \text{aq} = [TiO_2]_{\text{Rutil}} + 4\,HCl,\ \text{aq} + 53·6_7\ \text{kcal}$$
$$[Ti] + (O_2) = [TiO_2]_{\text{Rutil}} + 218·7\ \text{kcal}$$
$$2\,(H_2) + 2\,(Cl_2) + \text{aq} = 4\,HCl,\ \text{aq} + 156·4\ \text{kcal}$$
$$2\,(H_2) + (O_2) = 2\,H_2O + 136·9\ \text{kcal}\quad \text{und als Resultat}$$
$$[Ti] + 2\,(Cl_2) = TiCl_4 + 185\ \text{kcal.}$$

Sowohl die B.-W. von $[TiO_2]$ wie die von $TiCl_4$ liegen niedriger, als ein glatter Kurvenzug fordert, und zwar sind die Differenzen in beiden Fällen erheblich grösser als die Unsicherheiten der Zahlen.

Die B.-W. des $[TiC]$ lässt sich aus einer Messung des Gleichgewichts:

$$[TiO_2]_{\text{Rutil}} + 3[C]_{\text{Graph.}} \rightleftarrows [TiC] + 2(CO)\ \text{bei}\ 1080°\ \text{C}$$

angenähert berechnen. Brantley und Beckmann[2]) finden aus der Temperaturverschiebung des Gleichgewichts die Reaktionswärme zu $-45·9_3$ kcal. Setzt man die mittleren Atom- und Molarwärmen zwischen 20° und 1080° C (zum Teil nach Schätzung) für Rutil = 17, von Graphit = 4·6, für Titancarbid = 11, für (CO) = 7·4, so ergeben sich für 20° aus dem Kirchhoffschen Satz $-51·2$ kcal. Die B.-W. von (CO) aus Graphit ist nach Rossini und Roth-Banse gleich $26·5_7$ kcal zu setzen. Aus diesen Zahlen ergibt sich die B.-W. von $[TiC]$ zu

[1]) A. Sieverts und A. Gotta, Z. anorg. Ch. **199**, 384. 1931. [2]) L. R. Brantley und A. C. Beckmann, J. Am. chem. Soc. **52**, 3961. 1930.

+114 kcal. Dieser Wert scheint uns erheblich zu hoch zu sein, denn für [SiC] ist der wahrscheinlichste Wert etwa 40 kcal, für [ZrC] berechnen wir (siehe unten) +45 kcal; ein Anstieg der Kurve auf 114 kcal zwischen den beiden Zahlen für [SiC] und [ZrC] ist höchst unwahrscheinlich, denn dann würde für die sehr stabilen Carbide des Thoriums und Hafniums eine negative B.-W. resultieren. Für [ThC_2] leiten wir analog etwa 46 kcal ab. Voraussichtlich ist die aus Gleichgewichten abgeleitete Wärmetönung für [TiC] erheblich zu klein.

d) Zirkon.

Wie oben erwähnt, ist der Wert von Roth und Becker[1]) etwas zu verkleinern, weil damals noch nicht beobachtet war, dass sich in der sentina kolloid gelöstes ZrO_2 befand, man also eine etwas zu kleine Sauerstoffzunahme einsetzte. Das Präparat war dasselbe von Herrn Dr. de Boer, das damals benutzt wurde. Um den Anschluss an die Messungen mit Hf und Th sicher zu stellen, wurden drei Messungen in der Makro- und drei in der Mikrobombe ausgeführt. Da unsere Waage $^1/_{20}$ mg sicher zu schätzen erlaubt, sind die Messungen mit beiden Bomben fast gleich zuverlässig, obwohl sich die angewandten Mengen etwa wie 4 : 1 verhalten. In das Quarzschälchen der Makrobombe wurden etwa 0·5 g Zr und 0·25 g Paraffinöl, in das der Mikrobombe 0·15 g Zr und 0·06 g Paraffinöl eingewogen. Der Oxydationsgrad betrug in der Makrobombe 99·1 bis 99·7 %, in der Mikrobombe 93·3 bis 97·3 %. Die Quarzschälchen wurden nie angegriffen und behielten ihr ursprüngliches Gewicht, so dass sich „Zirkon" [$ZrO_2 \cdot SiO_2$] niemals bildete. Von der Wolframseele (0·74 %) verbrannte augenscheinlich sehr wenig, da im Verbrennungsprodukt stets kleine schwarze, abschwemmbare Teilchen zu beobachten waren und die Dichte des Verbrennungsproduktes gut auf ein Gemisch von [ZrO_2] + [W] stimmte.

a) Makrobombe. Wasserwert 2807·1 ± 0·6 kcal pro Grad.

Paraffinöl in Gramm	Δt korrigiert in Grad	cal	cal für Zr	O_2-Aufnahme	kcal für 32·000 g O_2
0·24280	1·4690	4124·4	1430·6	0·17785	257·4
0·25590	1·5090	4236·5	1399·2	0·17350	258·1
0·27400	1·6105	4521·0	1471·5	0·16295	257·4

Mittel: 257·6 ± 0·2 kcal.

[1]) Roth und Becker, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 461 bis 469. 1929.

b) Mikrobombe. Wasserwert 529·5 ± 0·2 kcal pro Grad.

Paraffinöl in Gramm	Δt korrigiert in Grad	cal	cal für Zr	O_2-Aufnahme	kcal für 32·000 g O_2
0·06355	2·0125	1090·9	372·1	0·04625	257·5
0·05860	1·8955	1018·7	355·6	0·04410	258·0
0·05735	1·9750	1063·0	412·2	0·05160	255·6

Mittel: 257·0 ± 0·5 kcal.

Die mit beiden Bomben erhaltenen Zahlen überdecken sich mit ihren Unsicherheiten. Das Gesamtmittel ist für etwa 20° und konstanten Druck, wenn man den Bestimmungen in der Makrobombe ein etwas höheres Gewicht gibt und eine teilweise Oxydation des metallischen Wolframs annimmt:

$$[Zr]_{\text{met}} + (O_2) = [ZrO_2]_{\text{monokl}} + 258{\cdot}1 \pm 0{\cdot}6 \text{ kcal},$$

um 2·3% kleiner als unser früherer Wert.

A. Sieverts, A. Gotta und A. Halberstadt[1]) fanden inzwischen mit einem Präparat gleicher Provenienz in der Mikrobombe 256·1 ± 0·5 kcal.

Die Röntgenuntersuchung durch Fräulein Dr. A. Lindner ergab, dass bei der Oxydation monoklines $[ZrO_2]$ entstanden war.

Unser neuer Wert kann dazu dienen, die sehr unwahrscheinliche negative B.-W. des so stabilen $[ZrC]$ richtig zu stellen, die G. H. Prescott jr.[2]) auf Grund des alten falschen Wertes für die B.-W. von $[ZrO_2]$ angibt. Für die Reaktion:

$$[ZrO_2] + 3\,[C]_{\text{Graph.}} \rightleftarrows [ZrC] + 2\,(CO)$$

berechnet er für 25° −160 kcal; mit den neuen B.-W. für (CO) und $[ZrO_2]$ (siehe oben) folgt:

$$[Zr] + [C]_{\text{Graph.}} = [ZrC] + 45 \text{ kcal}.$$

Dieser Wert ist uns wahrscheinlicher als der analog berechnete für $[TiC]$ +114 kcal. — Die Bestimmung der B.-W. für die interessante Verbindung $[ZrN]$ ist in Arbeit.

e) Hafnium.

Für dieses Element liegen aus begreiflichen Gründen noch keine thermochemischen Daten vor; Roth und Schwartz hatten (loc. cit.)

[1]) A. Sieverts, A. Gotta und A. Halberstadt, Z. anorg. Ch. **187**, 155. 1930.

[2]) G. H. Prescott jr., J. Am. chem. Soc. **48**, 2549. 1926.

die B.-W. des Dioxyds zu + 310 kcal geschätzt. Die neue Kurve mit der erheblich kleineren B.-W. des [ThO_2], der etwas kleineren von [ZrO_2] liesse bei einem glatten Verlauf + 285 kcal erwarten. Durch das Entgegenkommen von Herrn Dr. DE BOER, Eindhoven, der uns 200 mg *Hf* leihweise zur Verfügung stellte, war es uns möglich, obige Schätzungen nachzuprüfen; mit dem Ergebnis, dass die Kurven B.-W.—O.-Z. unregelmässiger sind als wir annahmen, und dass die BERKENHEIMsche Mittelwertsregel noch weniger gilt.

Das Metall war bis auf die dünne Wolframseele rein. Es wurde ohne Verlust zerkleinert und mit dem Magneten von Eisen befreit. 0·1 g Metall + 0·06 g Paraffinöl wurden in das Quarzschälchen der Mikrobombe eingewogen und unter Berücksichtigung des in der sentina enthaltenen Oxyds die Sauerstoffzunahme bestimmt. Im ersten Versuch, wo nur Feilicht eingewogen war, wurden 94% oxydiert, im zweiten, wo einige gröbere, nicht mehr zerkleinerungsfähige Teilchen anwesend waren, knapp 50%. Nur 12 bis 18% der Temperaturerhöhung kamen auf die Oxydation des Hafniums. Die Wägefehler für die Sauerstoffzunahme einschliesslich der Korrektur für den Eindampfrückstand der sentina bewirken im Resultat eine Unsicherheit von etwa 1%. Die Übereinstimmung der beiden ungleichwertigen Einzelversuche bis auf 1% ist daher vollkommen befriedigend.

Paraffin in Gramm	Δt korrigiert in Grad	cal	cal für *Hf*	O_2-Zunahme	kcal für 32·000 g O_2
0·05860	1·5155	804·1	143·2	0·01685	271·$_9$
0·05870	1·4290	758·3	93·3	0·01110	269

Da auf den ersten Versuch mehr Gewicht zu legen ist, resultieren für 20° und konstanten Druck

$$[Hf] + (O_2) = [HfO_2]_{\text{monokl.}} + 271{\cdot}_5 \text{ kcal.}$$

Nach der Röntgenuntersuchung durch Fräulein Dr. A. LINDNER war das Verbrennungsgur monoklin wie [ZrO_2].

Die B.-W. von [HfO_2] ist also um genau 5% niedriger, als sich aus dem glatten Kurvenzug ergeben würde, und die Unsicherheit des experimentellen Resultats ist nur wenig grösser als 1%. Die „vergleichende Anatomie der Atome" (ein Widerspruch in sich!) hat also mit ihrer Voraussage, dass sich die thermochemischen Grössen von Zirkon und Hafnium wegen ihres fast gleichen Atomradius nur wenig

unterscheiden würden (bei den Oxyden nur 5% statt der angenommenen 15%!), Recht behalten. Also wird auch die B.-W. des recht stabilen [*HfC*] wenig von der des [*ZrC*] verschieden sein. Wir vermuten, dass die B.-W. der Carbide von [*Si*], [*Ti*], [*Zr*], [*Hf*] und [*Th*] fast gleich ist, vielleicht mit steigender O.-Z. etwas abfällt.

f) Thorium.

Die vorliegenden Werte für die B.-W. von [ThO_2] liegen zwischen + 326 und + 330 kcal (siehe L.-B.-R.-S.). Bei dem hohen Atomgewicht des Thoriums machen die kleinsten Mengen von Verunreinigung (durch Hydrid, Carbid, Nitrid) viel aus, namentlich die bei den früheren Präparaten mögliche Verunreinigung durch Carbid kann den Endwert zu hoch finden lassen. Unser Präparat (Dr. de Boer, Eindhoven) war kohlenstofffrei, enthielt nur durch die sehr dünne Wolframseele 0·10% *W* als Verunreinigung, was bei der Rechnung vollkommen zu vernachlässigen ist. Die Dichte des reinen *Th* fanden wir bei 21·1° zu $11{\cdot}7_1 \pm 0{\cdot}02$, während die Literaturangaben zwischen 11·5 und 11·7 schwanken. Das fein zerteilte und von Eisen befreite Metall wurde bei 140° getrocknet, wobei schon eine merkliche Sauerstoffaufnahme beobachtet wurde.

Vier Bestimmungen wurden in der Mikrobombe, eine in der Makrobombe ausgeführt. Die Sauerstoffzunahme betrug nur 22 bis 48 mg; dass die Unsicherheit des Resultats $^1/_2$% beträgt, ist also nicht verwunderlich. Das mit der Makrobombe erhaltene Resultat 293·1 kcal fällt vollkommen in den Fehlerbereich der mit der Mikrobombe erhaltenen Werte (291·7 ± 1·8 kcal). Da das auch beim Zirkon der Fall war und unsere Werte für [ZrO_2] und [TiO_2] mit den von Sieverts und Mitarbeitern nur mittels der Mikroapparatur gefundenen mit unseren Werten befriedigend übereinstimmen, erscheinen auch unsere, nur mit der Mikrobombe gewonnenen Zahlen für die B.-W. von [HfO_2] einwandfrei:

a) Mikrobombe.

Paraffinöl in Gramm	Δt korrigiert in Grad	insgesamt cal	cal für ThO_2	O_2-Aufnahme	kcal für 32·000 g O_2
0·05995	1·8780	996·0	319·5	0·03235	290·7
0·05955	1·9190	1016·9	345·8	0·03810	290·4
0·06080	1·8500	980·4	296·4	0·03195	296·9
0·06470	1·7460	925·3	199·1	0·02205	288·9

b) Makrobombe.

Paraffinöl in Gramm	Δt korrigiert in Grad	insgesamt cal	cal für ThO_2	O_2-Aufnahme	kcal für 32·000 g O_2
0·20260	0·9555	2682·3	442·0	0·04825	293·1

Mittel: $292{\cdot}_0 \pm 1{\cdot}4$ kcal.

Das $[ThO_2]$ kristallisierte nach der Röntgenuntersuchung durch Fräulein Dr. A. LINDNER regulär.

Für etwa 20° und konstantem Druck erhält man also:

$$[Th]_{\text{met}} + (O_2) = [ThO_2]\text{ regulär } + 292{\cdot}_6 \pm 1{\cdot}4\text{ kcal.}$$

Die Zahl soll mit einem *Th* anderer Provenienz nachgeprüft werden.

C. H. PRESCOTT und W. B. HINCKE[1]) berechnen aus Gleichgewichten bei hohen Temperaturen für die folgende Reaktion bei Zimmertemperatur: $[ThO_2] + 4[C]_{\text{Graph.}} = [ThC_2] + 2(CO) - 194{\cdot}79$ kcal.

Durch Kombination mit den neuen Daten für die B.-W. von $[ThO_2]$ und (CO) aus Graphit erhält man für die B.-W. von $[ThC_2]$ $+45{\cdot}7$, also ähnlich wie für die Monocarbide des $[Si]$ und $[Zr]$.

Zusammenfassung.

Die Kurven B.-W.—O.-Z. werden für die Oxyde, Chloride und zum Teil die Chloridlösungen der 1. bis 6. Gruppe des periodischen Systems, teils nach neuen Bestimmungen, teils nach kritischer Berechnung fremder Daten, gezeichnet und diskutiert. Eine einfache Linearbeziehung, die öfter angenommen worden ist, besteht nur in seltenen Fällen. Auch manche sichere Werte fallen, zum Teil wie bei $[HfO_2]$ aus bekannter Ursache, aus den Kurven heraus. In manchen Fällen erlauben die Kurven Voraussagen zu machen oder vorhandene Literaturwerte als irrig hinzustellen.

Neu gemessen werden (in der calorimetrischen Bombe) die B.-W. von $[Ga_2O_3]$, $[SiO_2]$, $[TiO_2]$, $[ZrO_2]$, $[HfO_2]$, $[ThO_2]$; neu berechnet die B.-W. von $SiCl_4$, $TiCl_4$, $[ZrC]$, $[ThC]$ und $[TiC]$. Das spez. Gewicht von reinem Thorium wird zu $11{\cdot}7_1$ bestimmt.

---

[1]) C. H. PRESCOTT und W. B. HINCKE, J. Am. chem. Soc. **49**, 2752. 1927.

Nachschrift bei der Korrektur: Inzwischen haben wir mit reinem Niob, das uns Herr Prof. Dr. JAEGER, Groningen, freundlichst zur Verfügung stellte, in einem Versuch erstmalig die B.-W. von $[Nb_2O_5]$ zu $+460{\cdot}_4$ kcal bei konstantem Druck gemessen, was mit unserer Voraussage $+465$ kcal gut übereinstimmt;

Den Herren, die uns wertvolles Material zur Verfügung gestellt haben, namentlich Herrn Dr. DE BOER, Eindhoven, und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns auch bei dieser Arbeit unterstützte, danken wir herzlich.

BERKENHEIMS Berechnung ist irrig. Die B.-W. von [Ta_2O_5] wird in nächster Zeit nachgeprüft.

Mit reinem Germanium, das uns Herr Prof. Dr. W. BILTZ freundlichst zur Verfügung stellte, massen wir erstmalig die B.-W. von [GeO_2] und fanden im Mittel von vier Versuchen mit der Makrobombe $+127 \cdot 3 \pm 0 \cdot 5$ kcal bei konstantem Druck. Über Einzelheiten wird später berichtet, wenn die Art der entstandenen Modifikation und ein eventueller Einfluss der Lösungswärme bekannt ist.

Jedenfalls zeigt die neue Zahl, dass die Kurve der B.-W. auch in der vierten Nebengruppe etwa bei der O.-Z. 50 (*Sn*) ganz deutlich nach oben schwingt.

20. Dezember 1931.

Braunschweig, Technische Hochschule, Physikal.-chem. Institut.

25. November 1931.

Beiträge zur physikalischen Chemie des Rheniums.

Von

W. A. Roth und G. Becker.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 1. 32.)

Durch die Bemühungen von Herrn Dr. Feit, Leopoldshall, ist das Rhenium ein gut zugängliches Element geworden, und eine Fülle von Untersuchungen konnte in der letzten Zeit an dem so interessanten Element angestellt werden. Indessen liegen thermochemische Veröffentlichungen noch nicht vor.

Wir hatten den Plan, unsere Untersuchungen über den Zusammenhang von Bildungswärme (B.-W.) und Ordnungszahl[1]) auch auf die in Haupt- und Nebengruppe so stark verschiedene siebente Gruppe auszudehnen. Es schwebte uns vor, die B.-W. der Heptoxyde von Chlor, Jod, Mangan und Rhenium, die zugehörigen Lösungswärmen (L.-W.) und die B.-W. der K-Salze zu messen. Da die Thermochemie des Chlors und damit die des Jods revisionsbedürftig ist, Mn_2O_7 ein schwer zu behandelnder Stoff ist, veröffentlichen wir zunächst nur die thermochemischen Daten des seltensten, bisher zugänglichen Elements der Gruppe, des Rheniums.

Wir massen die L.-W. von $[KReO_4]$ und von $[KMnO_4]$, die L.-W. und Neutralisationswärme von $[Re_2O_7]$ sowie dessen B.-W. Da die B.-W. von KOH, aq aus den Elementen recht sicher bekannt ist, kann damit die B.-W. von $[KReO_4]$ aus den Elementen abgeleitet werden.

$[Re_2O_7]$ ist wegen seiner Flüchtigkeit und Hygroskopizität sowie wegen der auffällig hohen Verdünnungswärme von $HReO_4$, aq unbequem zu behandeln. Bei der Bestimmung der B.-W. waren deshalb und weil das Rheniummetall nicht ganz rein war, viele Hilfsbestimmungen notwendig. Sämtliche Messungen beziehen sich auf etwa 20°.

1. Lösungswärme von $[KReO_4]$.

Die Löslichkeit ist nicht gross (bei 20° etwa 10 g im Liter, etwa $^1/_{30}$ norm. entsprechend, genauere Angabe siehe S. 36), die Lösungs-

[1]) Roth und Schwartz, Z. physikal. Ch. **134**, 456. 1928. Roth und Becker, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 1. 1932.

geschwindigkeit ist gering. Trotz feinster Pulverung des (einmal umkristallisierten) Salzes und intensivster Rührung von Hand benötigten 2 g in 450 cm³ Wasser (Leitfähigkeitswasser) 10 Minuten zur Lösung, was bei nichtadiabatischem Arbeiten und kleinen Temperaturänderungen für genaue Messungen ungefähr die Grenze bedeutet. Das Calorimeter wurde wie bei allen weiteren Versuchen elektrisch geeicht $\left(e^2 \cdot \frac{t}{w} \cdot 4{\cdot}184\right.$, wobei e mit einem genauen Kompensationsapparat gemessen wurde und w etwa 10 Ohm betrug$\left.\right)$. Durch den Luftmantel des Calorimeters wurde, wie in unserem Institut erprobt[1]), ein im Wassermantel temperierter, konstanter Luftstrom geblasen. So konnten wir die zum Teil sehr kleinen Temperaturänderungen, unabhängig vom Vorzeichen, sicher bestimmen[2]). Bei den L.-W. von $[KReO_4]$ betrugen sie in den verdünntesten Lösungen nur 0·050°. Es wurden stets drei bis vier Messungen gemacht.

N bedeutet im folgenden stets die Mole Wasser, in denen 1 Mol der betreffenden Substanz gelöst ist.

t° C	N	kcal/Mol	t° C	N	kcal/Mol
16·7	3600	$-13{\cdot}90 \pm 0{\cdot}03$	21·7	3603	$-13{\cdot}82 \pm 0{\cdot}03$
16·7	7205	$-13{\cdot}96 \pm 0{\cdot}04$	21·7	7187	$-13{\cdot}78 \pm 0{\cdot}01$
16·7	14230	$-13{\cdot}93 \pm 0{\cdot}10$	21·7	14255	$-13{\cdot}79 \pm 0{\cdot}07$

Mittel für **16·7° – 13·93 ± 0·03** kcal/Mol Salz, für **21·7° – 13·80 ± 0·03** kcal.

Eine Konzentrationsabhängigkeit ist in dem untersuchten Bereich nicht zu bemerken, wohl aber eine kleine Temperaturabhängigkeit, aus der man die Molarwärme des festen Salzes ungefähr ableiten kann, wenn man die spezifischen Wärmen von Wasser und den sehr verdünnten Lösungen (im Mittel $^1/_{130}$ norm.!) gleich setzt. Nach dem Kirchhoffschen Satz folgen 26 cal/Grad und Mol $[KReO_4]$, für das analoge Salz $[KMnO_4]$ hatte Kopp bei Zimmertemperatur früher 28·3 cal gefunden, für $[KClO_4]$ geben Latimer und Ahlberg (siehe Landolt-Börnstein) in neuester Zeit 26·2 cal an.

Für etwa 20° und unendliche Verdünnung folgt aus obigen Zahlen die L.-W. $-13{\cdot}85 \pm 0{\cdot}03$ kcal, während sich aus den neuesten Löslichkeitsbestimmungen[3]) $-16{\cdot}2$ kcal ergeben. Wir halten unseren direkt

---

[1]) O. Schwartz und A. Büchner bei Roth und Schwartz, loc. cit. [2]) Vgl. die Studie von Roth und Eymann, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 321. 1929. [3]) N. A. Puschin und D. Kovač, Z. anorg. Ch. **199**, 369. 1931.

gemessenen Wert für sicherer, als den thermodynamisch aus Versuchen mit sehr wenig Substanz abgeleiteten.

2. Lösungswärme von [$KMnO_4$].

Analoge Messungen für [$KMnO_4$] liegen unseres Wissens (ausser einem Einzelwert von THOMSEN) nicht vor. Das Salz war sorgfältig umkristallisiert und getrocknet, es erwies sich bei der titrimetrischen Analyse als genau 100%ig.

t° C	N	kcal/Mol	t° C	N	kcal/Mol	t° C	N	kcal/Mol
16·75	658·5	– 10·44	16·6	1314	– 10·53 ± 0·03	16·6	3887	– 10·61 ± 0·01
21·65	656·5	– $10{\cdot}47_5$	21·6	1314	– 10·54 ± 0·05	21·6	3887	– 10·62 ± 0·03

Mittel: $N = 658$ – 10·46 kcal, $N = 1314$ – 10·54 kcal, $N = 3887$ – 10·62 kcal.

In dem untersuchten Bereich ist der Temperatureinfluss zu vernachlässigen, der Konzentrationseinfluss deutlich. Es ist also umgekehrt wie bei [$KReO_4$], wo aber meist mit verdünnteren Lösungen gemessen wurde. THOMSEN gibt für 500 cm³ Wasser und 18° –10·39 kcal an, was mit unseren Daten ziemlich gut zusammengeht.

3. Lösungs- und Neutralisationswärmen von [Re_2O_7].

a) Darstellung.

Das fast reine Metall aus Leopoldshall (0·25% Unlösliches, wahrscheinlich Quarz, und etwas Kali) wurde im Sauerstoffstrom in einem Porzellanschiffchen erhitzt. An das das Schiffchen aufnehmende Rohr war ein U-Rohr angeblasen, an dessen höchster Stelle ein Reagensglas, hinter dem U-Rohr befand sich eine Flasche, um die Nebel zu kondensieren; die Apparatur war beiderseits durch Chlorcalcium und Schwefelsäure gegen Eintritt von Feuchtigkeit gesichert, denn [Re_2O_7] ist ausserordentlich stark hygroskopisch. Die Apparatur wurde im Stickstoffstrom getrocknet und erkalten gelassen, nach dem Einbringen des Rheniums nochmals mit heissem Stickstoff durchgespült. Bei der Oxydation wurde der vordere Teil des Rohres auf etwa 150° gehalten. Es bildete sich hauptsächlich gelbes, flüchtiges Heptoxyd, daneben weisse Nebel von ReO_4, das, im Stickstoffstrom erhitzt, ebenfalls Heptoxyd gibt; im Schiffchen bleibt ein Gemisch von niederen Oxyden zurück [an der heissesten Stelle rotes (siehe S. 34), an den kühleren schwarzes Oxyd]. Nach dem Erkalten wurde das Heptoxyd im Stickstoffstrom in das U-Rohr getrieben, dort durch vorsichtiges Erwärmen

aufgelockert und durch Drehen des Rohres in das angeschmolzene Reagensrohr geschüttet, das nach Durchleiten von trockener Luft abgeschmolzen wurde.

b) Lösungswärme.

Aus dem Gewicht des gefüllten Glases und der Splitter nach dem Versuch war das Gewicht des gelösten Heptoxyds zu entnehmen. Aus dem mit 400 cm³ Wasser beschickten Calorimeter wurden nach dem Versuch 50 cm³ herauspipettiert und mit Lauge und Phenolphthalein titriert. Wägung und Titration ergaben innerhalb der Ablesefehler gleiche Mengen Heptoxyd. Die restierende Lösung wurde zur Bestimmung des Leitvermögens oder der Neutralisationswärme benutzt. Da die Temperaturerhöhung bei den Löseversuchen nur 0·014° bis 0·059°, der Ablesefehler aber 0·0005° betrug, ist die Genauigkeit trotz der Schnelligkeit der Reaktion nicht sehr gross, namentlich bei den verdünntesten Lösungen. Zwei Werte fallen ausserhalb der Ablesefehler aus der Kurve heraus, sind aber mit aufgeführt. Auffällig ist bei der sehr starken Säure, die sich bildet (vgl. das Leitvermögen, S. 37), dass die L.-W. erst in sehr starken Verdünnungen, unterhalb von etwa $^1/_{200}$ norm., Neigung zum Konstantwerden zeigt.

Da die Verdünnungen bei der Bestimmung der Neutralisationswärme etwas andere waren und auf unendliche Verdünnung umzurechnen sind, wurde eine ausgleichende Kurve gezeichnet und eine Interpolationsformel berechnet, die allerdings keine Extrapolation auf unendliche Verdünnung erlaubt. Die Formel:

$$Q = +9{\cdot}75 + 0{\cdot}180 . \frac{N}{1000} - 0{\cdot}00233 . \left(\frac{N}{1000}\right)^2 \text{kcal/Mol } [Re_2O_7]$$

gibt die zuverlässigen Werte sehr gut wieder. Für unendliche Verdünnung wurde mit +13·20 kcal gerechnet.

Millimole Re_2O_7	N	Δt^0	kcal/Mol beobachtet	kcal/Mol berechnet	Fehler in Δt^0
0·2369	9370	+0·0590	+11·2$_3$	+11·24	0·0001
0·1752	12670	+0·0450	+11·5$_6$	+11·66	0·0004
(0·1605	13830	+0·0435	+12·2$_2$	+11·79	0·0015)
0·1500	14800	+0·0400	+11·9$_8$	+11·90	0·0002
0·1042	21310	+0·0290	+12·5$_0$	+12·55	0·0001
0·0799	27790	+0·0225	+12·9	+12·95	0·0001
(0·0520	42700	+0·0140	+12·2	+13·19	0·0011)
0·0479	46350	+0·0140	+13·2	+13·15	0·0001

c) Neutralisationswärme von $HReO_4$, aq.

Die von den Lösungsversuchen verbliebenen 350 cm³ Lösung wurden auf 400 cm³ verdünnt und fast die theoretische Menge von 0·08878 norm. *KOH*-Lösung zugegeben; meist war die Säure im Überschuss, bei einem Versuch die Lauge. Die Kalilauge war genau temperiert. Um den Einfluss der Verdünnungswärme der Kalilauge zu eliminieren, wurde ein zweiter Versuch mit 400 cm³ Wasser und genau der gleichen Menge Kalilauge angeschlossen, bei dem genau so gearbeitet wurde wie bei der Neutralisation. Die sehr geringe Temperaturerhöhung bei den Verdünnungsversuchen (0·003° bis 0·001°) wurde von den Temperaturerhöhungen, die bei der Neutralisation erhalten waren, in Abzug gebracht (Δt korr.). Es musste so vorgegangen werden, weil die Verdünnungswärmen von extrem verdünnten Kalilaugen nicht bekannt sind, nur die von Natronlaugelösungen, und Andeutungen dafür vorliegen, dass sich beide in 0·089 norm. Lösungen noch verschieden verhalten[1]).

Die Genauigkeit ist hier, namentlich bei den konzentrierteren Lösungen, etwas grösser als bei der Bestimmung der L.-W. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, musste auf $HReO_4$, ∞H_2O umgerechnet werden. Die aus der Formel folgende Verdünnungswärme wurde halb eingesetzt, da aus 1 Mol Anhydrid 2 Mole Säure entstehen. Der Wasserwert schwankte zwischen 461 und 486 cal/Grad.

Millimole $HReO_4$	Millimole KOH	Δt^0 korr.	kcal pro Mol $KReO_4$ unkorr.	kcal korr. für Verdünnungswärme	kcal pro Mol korr.
3·066	3·018	+ 0·0870	+ 14·0$_2$	0·59	+ 13·6$_3$
2·809	2·855	+ 0·0805	+ 13·9$_9$	0·51	+ 13·4$_8$
2·625	2·548	+ 0·0735	+ 13·8$_9$	0·48	+ 13·4$_3$
0·910	0·888	+ 0·0260	+ 13·4$_8$	0·00	+ 13·4$_8$

Das Mittel + 13·5 kcal entspricht fast genau dem mit grösseren Temperaturerhöhungen bei anderen starken Säuren und Basen gefundenen Wert für 20°. Die Unsicherheit ist etwa 0·1 kcal. Für $HMnO_4$, aq liegt kein Wert vor. Thomsen nimmt auffallenderweise eine Neutralisationswärme von mehr als 14·76 kcal an; das ist unwahrscheinlich.

[1]) Th. W. Richards und F. T. Gucker jr. haben die Verdünnungswärmen von $NaOH$, aq bis $N = 3200$ sehr genau gemessen (J. Am. chem. Soc. 51, 724. 1929). Dort ist die Umrechnung von Joule in Calorien bei $N = 25 \rightarrow N = 3200$ (20°) irrig. Der Fehler ist in den Landolt-Börnstein (Erg.-Bd. II, S. 1553. 1931) übergegangen. Es muss heissen: 179·2 cal$_{20°}$/Mol bei 20°.

4. Bildungswärme von $[Re_2O_7]$.

Die Bestimmung war sehr schwierig, weil verschiedene Oxyde nebeneinander entstehen, das Heptoxyd aus dem Schälchen verdampft und mit dem Wasser an der Bombenwand (von der Verbrennung des zugesetzten Paraffinöls stammend) und dem Wasser der „sentina" verschieden konzentrierte Lösungen von Perrheniumsäure gibt; ferner verdampft das als Verunreinigung des Metalls vorhandene Kali und gibt etwas Perrhenat. So waren eine Menge von Hilfsbestimmungen notwendig, über die kurz berichtet werden muss.

a) Analyse des Rheniums.

Das Metall wurde in Salpetersäure (1:5) gelöst und der unlösliche Rückstand bestimmt. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft und mit 0·1 norm. *KOH* titriert. Beim Eindampfen verflüchtigt sich etwas Perrheniumsäure[1]). Ein zweites Eindampfen unter genau gleichen Verhältnissen ergab, dass 0·7 % des Rheniums dabei verlorengehen. In einer zweiten Probe (Verbrennung 3 bis 5) wurde der grösste Teil der löslichen Verunreinigung [Kali[2])] mit heissem Wasser entfernt.

Zusammensetzung:

Probe 1:	97·89 %	$Re \pm 1/4$ %,	Probe 2:	98·91 %	$Re \pm 1/4$ %,
	0·25 %	Unlösliches,		0·25 %	Unlösliches,
	1·86 %	Kali.		0·84 %	Kali.

Obige beiden Analysen wurden durch Lösen in Salpetersäure, Eindampfen, Neutralisieren mit Ammoniak, Eindampfen, Trocknen bei 140° und Wägen des Ammonperrhenats + Verunreinigungen bestätigt. Mit der Wägung als Thalliumperrhenat erhielten wir keine guten Resultate, da das Salz in dem zum Auswaschen benutzten Eisessig zu löslich war.

b) Verbrennung in der Bombe.

0·5 bis 0·7 g Metall wurden mit 0·25 bis 0·32 g Paraffinöl von ganz genau bekannter Verbrennungswärme in einem Quarzschälchen gemischt und in der Makrobombe verbrannt. Silicat bildete sich hierbei nicht, da ein Auskleiden des Schälchens mit Platinfolie am Resultat nichts änderte, nur zu langsamerer Verbrennung und zu merklicher, wenn auch bestimmbarer Russbildung führte. Unverbranntes Rhenium konnte niemals beobachtet werden.

---

[1]) W. Geilmann und F. Weibke, Z. anorg. Ch. **195**, 289. 1931. [2]) G. Heyne und K. Moers, Z. anorg. Ch. **196**, 143. 1931. W. Feit, Z. anorg. Ch. **199**, 271. 1931.

Das meiste Metall oxydierte sich zu [Re_2O_7], das (vielleicht mit einer kleinen Menge ReO_4) absublimierte, und mit dem bei der Verbrennung des Paraffinöls entstandenen und dem einpipettierten Wasser $HReO_4$-Lösungen bildete. Im Schälchen blieb etwas rotes, unlösliches Oxyd zurück, das mit der unlöslichen und nichtflüchtigen Verunreinigung zusammen (0·25%, wahrscheinlich Quarz) gewogen, dann in Re_2O_7 übergeführt und titriert wurde. Nach Anbringung der Korrektur für das beim Eindampfen Flüchtige ergaben beide Methoden gut übereinstimmende Werte (siehe unten). Das als Verunreinigung vorhandene Kali sublimierte mit ab und bildete $KReO_4$, aq. Daneben bildete sich selbstverständlich etwas Salpetersäure, die beim Titrieren des ausgespülten Bombeninhalts ebenfalls etwas Lauge verbrauchte.

Ausser den üblichen Korrekturen für Zündungswärme, Verbrennungswärme des Fädchens, des Paraffinöls und der gelegentlichen Bildung von etwas Russ waren also noch folgende Korrekturen anzubringen:

1. Für die Bildung von HNO_3, aq.
2. Für die Lösungswärme von Re_2O_7 und eventuell für die Bildung von ein wenig ReO_4.
3. Für die Bildung von etwas $KReO_4$, aq.
4. Für die Bildung von schwankenden Mengen des roten Oxyds.

Korrektur 1 war am einfachsten zu bestimmen. Versuche mit anderen Metallen hatten uns gezeigt, dass Salpetersäure fast nur bei der sehr schnellen Verbrennung des Paraffinöls entsteht, kaum mehr bei der folgenden Oxydation des Metalls. Es wurden also einige Blindversuche mit wechselnden Mengen Paraffin allein, aber mit dem Sauerstoff aus der gleichen Stahlflasche ausgeführt und danach korrigiert.

Um Korrektur 2 zu erhalten, wurden verschiedene Mengen [Re_2O_7] schnell in 0·3 g Paraffinöl geworfen, wobei keine Wasseranziehung stattfand, gewogen, verbrannt und die Differenz gegen die berechnete Wärmetönung (Verbrennungswärme von Paraffinöl, Faden, Zündungswärme, B.-W. von HNO_3, aq) ermittelt. Sie war bei 0·748 g Heptoxyd +18·3 cal, bei 0·374 g +12·3 cal, bei 0·136 g +6·1 cal. Eine ausgleichende Kurve erlaubte, die nicht grosse Korrektur 2 für jede eingewogene Rheniummenge genügend sicher abzulesen.

Korrektur 3 war aus dem Kaligehalt (als [KOH] angenommen), der L.-W. von [KOH] und der Neutralisationswärme zu berechnen; sie war unerheblich; pro Millimol [KOH] −26·8 cal.

Am schwersten ist Korrektur 4 zu eliminieren.

Ein Versuch, die Umwandlungswärme des roten Oxyds zu Re_2O_7 (direkt) zu bestimmen, schlug fehl, da zu wenig Substanz vorlag. Eine Unsicherheit bestand anfangs über die Zusammensetzung der purpurroten Verbindung: Wir erhielten sie zuerst für ReO_3 (daher die irrige Angabe der B.-W. im LANDOLT-BÖRNSTEIN!), dann schrieb uns Herr W. NODDACK, dass es sich eher um eine allotrope Modifikation des Dioxyds handele; Klarheit schaffte eine im November erschienene Notiz von BRISCOE, ROBINSON und RUDGE[1]), wonach das purpurrote Oxyd zweifelsohne das dazwischenliegende Pentoxyd ist, das die englischen Autoren durch Erhitzen von $Re + Re_2O_7$ im geschlossenen Rohr herstellten, während es bei unseren Versuchen während der kurzen Abkühlungszeit, wo Re_2O_7 mit etwas unverbranntem Re bei höherer Temperatur in Berührung war, entstanden sein wird, und zwar unter etwa 30 Atm. Sauerstoff. Dementsprechend ist bei uns die „Ausbeute" wesentlich geringer, meist etwa 4%, in jenem Versuch, wo das Paraffinöl nachweislich langsamer verbrannte und die Temperatur nicht so hoch stieg, 14%. Die Eigenschaften, welche die englischen Autoren angeben, können wir nur bestätigen. Wir analysierten die kleinen Mengen nicht in so praktischer Weise, wie die englischen Forscher (Reduktion mit Wasserstoff zu Metall), sondern lösten in Salpetersäure, die fortgedampft wurde; das zurückbleibende Re_2O_7 wurde in Wasser aufgenommen und mit 0·1 norm. KOH titriert. Für die Flüchtigkeit des Re_2O_7 wurde, wie oben erwähnt, korrigiert. Im besten Falle wurden 5·5 cm³ Titerlösung verbraucht und 81·6% Re gefunden, das Gesamtmittel ist, nach Gewicht gemittelt, 82·0%, während die englischen Autoren 82·6% fanden und die Theorie 82·3% fordert. Über die Zusammensetzung besteht also kein Zweifel.

Die Berechnung der Bildungswärmen der beiden Oxyde geschah folgendermassen: Aus den Wägungen des auf Reinheit umgerechneten Re und des Pentoxyds konnte entnommen werden, wieviel Prozent des Metalls zu Heptoxyd, wieviel nur zu Pentoxyd verbrannt waren. Die analytischen Bestimmungen ergaben innerhalb der Versuchsfehler das gleiche Verhältnis. Das Verhältnis Re_2O_7 zu Re_2O_5 und die pro Milligrammatom Re entwickelten Calorien (nach Anbringung aller Korrekturen), wurden graphisch aufgetragen. Die Punkte sollten eine Gerade ergeben, was aber wegen der vielen Korrekturen und Hilfs-

---

[1]) BRISCOE, ROBINSON und RUDGE, J. chem. Soc. London **1931**, 3087.

bestimmungen nicht ganz der Fall war; immerhin steigt bis auf Versuch Nr. 4 die Calorienanzahl mit Abnahme der Re_2O_5-Menge.

Versuchs-Nr.	% *Re* zu Re_2O_7 oxydiert	% *Re* zu Re_2O_5 oxydiert	cal/mg-Atom *Re*
1	93·45	6·55	144 6
2	98·49	1·51	146·4
3	86·18	13·82	138·7
4	96·07	3·93	143·2
5	92·67	7·33	140·4

Eine Fortführung der Kurve bis zu 100% Re_2O_7 ergab pro Grammatom *Re* etwa 147 kcal. Dieser und benachbarte Werte wurden in die Einzelversuche eingesetzt und die Differenz gegen die gefundenen Calorien durch die Anzahl *Re*-Atome, die nur bis zum Pentoxyd verbrannt waren, dividiert. Diese wegen der Kleinheit des Dividendus merklich schwankenden, aber stets positiven Werte für die B.-W. des Pentoxyds wurden nach Gewicht gemittelt. Alsdann wurde herausprobiert, mit welchem Wertepaar für die B.-W. des Hept- und Pentoxyds die fünf Versuche am besten darzustellen wären. Es ergab sich nach verschiedenen Methoden, wo den Versuchen je nach dem Verlauf und der angewandten Menge ein etwas verschiedener Wert beigelegt wurde, dass das optimale Wertepaar für das Heptoxyd 146·7, für das Pentoxyd 84 kcal war.

Vers.-Nr.	Milliatome *Re* zu Re_2O_7 oxydiert	Milliatome *Re* zu Re_2O_5 oxydiert	cal beob.	cal ber. für Re_2O_7		cal ber. für Re_2O_5		cal Summe	beob. — ber.
1	2·869	0·201	443·8	420·9	+	16·9	=	437·8	+ 6·0
2	3·839	0·059	570·6	563·2	+	5·0	=	568·2	+ 2·4
3	3·343	0·536	530·9	490·4	+	45·0	=	535·4	— 4·3
4	2·690	0·110	401·0	394·6	+	9·2	=	403·8	— 2·8
5	2·339	0·185	354·4	343·1	+	15·5	=	358·6	— 4·4

Ein Ablesefehler von 0·0005° entspricht 1·4 kcal; daneben spielt in diesen Versuchen die Schwierigkeit der Analyse eine erhebliche Rolle. Dass die B.-W. von Re_2O_5, die nur als Korrekturgrösse auftritt, unsicherer ist, als die des hauptsächlich gebildeten Heptoxyds ist klar.

Für etwa 20° und konstantem Druck erhält man also:

$$2\,[Re] + {}^7/_2(O_2) = [Re_2O_7] + 295{\cdot}_5 \pm 2 \text{ kcal},$$

$$2\,[Re] + {}^5/_2(O_2) = [Re_2O_5] + 169 \text{ kcal } (\pm 10\,\%).$$

Pro Grammatom Sauerstoff werden beim Heptoxyd 42·2, beim Pentoxyd 34 kcal entwickelt. Von Mangan kennt man kein Pentoxyd und vom Heptoxyd nicht die B.-W.

5. Bildungswärme von $[KReO_4]$.

Setzt man mit THOMSEN die B.-W. von verdünnter Kalilauge aus $[K]$ und Wasser mit $+96{\cdot}2$ kcal an, so kann man die B.-W. von $[KReO_4]$ wie folgt ableiten:

$$2[K]+2H_2O+\text{aq}=2KOH,\text{ aq}+(H_2)+192{\cdot}4\text{ kcal},$$
$$2[Re]+3{\cdot}5(O_2)=[Re_2O_7]+295{\cdot}_5\text{ kcal},$$
$$[Re_2O_7]+H_2O+\text{aq}=2HReO_4,\text{ aq}+13{\cdot}2\text{ kcal},$$
$$2KOH,\text{ aq}+2HReO_4,\text{ aq}=2KReO_4,\text{ aq}+2H_2O+27{\cdot}0\text{ kcal},$$
$$2[KReO_4]+\text{aq}=2KReO_4,\text{ aq}-27{\cdot}7\text{ kcal},$$
$$(H_2)+{}^1/_2(O_2)=H_2O+68{\cdot}4\text{ kcal},$$
$$2[K]+[Re]+4(O_2)=2[KReO_4]+524{\cdot}_2\text{ kcal; pro Mol }[KReO_4]\ +262{\cdot}_1\text{ kcal}.$$

Hier liegt etwas Vergleichsmaterial für $[KMnO_4]$ vor, dessen B.-W. THOMSEN zu $+194{\cdot}8$ kcal angibt; BERTHELOTs Schätzung ist etwas höher. Aber die Zahl ist unsicher, da THOMSEN die Reduktion in wässeriger Lösung vornahm, wo verschiedene Oxydhydrate entstehen können, ferner, weil THOMSEN eine unwahrscheinliche Neutralisationswärme einsetzte (siehe oben).

Dass die B.-W. von $[KMnO_4]$ niedriger ist als die von $[KReO_4]$, ist durchaus wahrscheinlich; denn Re_2O_7 ist sehr stabil, Mn_2O_7 äusserst zersetzlich, Ähnliches gilt für die Salze. Also wird die B.-W. des Heptoxyds von Mangan kleiner sein, als diejenige des Rheniums, während das Verhältnis bei den anderen Oxyden wahrscheinlich umgekehrt ist.

6. Leitfähigkeitsmessungen bei 18°.

a) $KReO_4$.

Ein KOHLRAUSCHsches Gefäss gewöhnlicher Art mit nachgeprüftem Schliffthermometer und gut fixierten Platinelektroden wurde benutzt. Es wurde mit $^1/_{50}$ norm. KCl-Lösung geeicht (Widerstandskapazität etwa 0·18), zur Sicherheit wurden auch verdünntere KCl-Lösungen gemessen, wobei sehr guter Anschluss an die besten Literaturwerte gefunden wurde.

Das Leitvermögen des Wassers (2 bis $4 \cdot 10^{-6}$) wurde nur bei den Salzlösungen in Abzug gebracht. Die konzentrierteren Lösungen wurden durch Einwaage, die verdünnteren durch Verdünnen hergestellt. Die beiden konzentriertesten Lösungen waren gesättigt oder fast gesättigt, ihre Konzentration wurde durch Eindampfen bestimmt. Der Maximalwert ist 0·0329 norm., während sich aus den mit wenig Substanz angestellten Löslichkeitsbestimmungen von PUSCHIN und KOVAČ (loc. cit.) 0·0311 norm. interpoliert.

Zeichnet man wie üblich λ_v als Funktion von $\sqrt{v}$ und vergleicht die Kurve mit denen für andere K-Salze, z. B. KNO_3 und KCl, so ergibt sich, dass der Wert für die verdünnteste Lösung aus einer unbekannten Ursache (zu grosser Einfluss des Eigenleitvermögens des Wassers?) merklich zu hoch ausgefallen ist. Für die übrigen verdünnten Lösungen gibt die durchaus normale Formel:

$$109{\cdot}8_5 = \lambda_v \left(1 + \frac{0{\cdot}631}{\sqrt{v}}\right)$$

die Beobachtungen vorzüglich wieder.

v	$\sqrt{v}$	Beob.	Ber.	Differenz
30·43	5·51$_6$	97·5$_5$[1])	98·57	— 1·02
31·95	5·65$_3$	97·7$_4$	98·82	— 1·08
94·52	9·72	103·0	103·1	— 0·1
189·1	13·75	105·0	105·0	0
378·1	19·44	106·4	106·5	— 0·1
748·1	27·35	107·4	107·4	0
1512·4	38·89	108·2	108·1	+ 0·1
(3056·6	55·29	110·3	108·6	+ 1·7)

Die Beweglichkeit des ReO_4-Ions ergibt sich zu 109·85—64·55 = 45·3 bei 18°.

b) $HReO_4$[2]).

Die Ausgangslösung wurde titriert (siehe Abschn. Lösungswärme), dann verdünnt. Die optimale Formel ist:

---

[1]) $\varkappa$ der gesättigten Lösung bei 18° 0·00321, nach I. und W. NODDACK (Z. anorg. Ch. **181**, 1. 1929) bei 20° 0·00436. Die Steigerung ist etwas zu gross.

[2]) Rechnet man die von I. und W. NODDACK (loc. cit.) bei 22° bestimmten molekularen Leitvermögen der Perrheniumsäure auf das Atomgewicht 186·31 um und dividiert die Zahlen durch die zugehörigen, aus unserer Kurve interpolierten Werte, so ist das Verhältnis für die vier kleinsten Verdünnungen ziemlich konstant = 1·074, was zu dem (etwas hohen) Temperaturkoeffizienten von 1·8$_5$% pro Grad, auf den Wert für 18° bezogen, führt.

$$355{\cdot}5_3 = \lambda_v \cdot \left(1 + \frac{0{\cdot}144}{\sqrt{v}}\right);$$

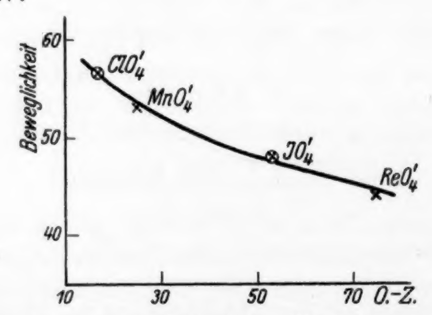
ein Wert fällt merklich heraus. $HReO_4$ ist eine ganz starke Säure.

v	$\sqrt{v}$	Beob.	Ber.	Differenz
84·48	9·19	350·2	350·0	+ 0·2
(119·04	10·91	349·1	350·9	− 1·8)
238·05	15·43	351·9	352·2	− 0·3
338·14	18·39	353·7	352·8	+ 0·9
476·1	21·82	352·9	353·2	− 0·3
952·2	30·86	353·9	353·9	0
2112·0	45·96	354·5	354·4	+ 0·1
8448	91·92	354·9	355·0	− 0·1

Die Beweglichkeit des ReO'_4-Ions ergibt sich zu $355{\cdot}5_3 - 313{\cdot}6 = 41{\cdot}9$. Da die Messungen mit Salzlösungen wohl etwas genauer sind, als diejenigen mit Säurelösungen, ist 44 ± 1 der wahrscheinlichste Wert[1]). Diese Zahl gibt, wenn man die Beweglichkeiten der MeO'_4-Ionen der siebenten Gruppe als Funktion der Ordnungszahlen aufträgt, eine glatte Kurve:

O.-Z.	Ion	Beweglichkeit
17	ClO'_4	56·6
53	JO'_4	48
25	MnO'_4	53·1
75	ReO'_4	44

(siehe Figur). Hier unterscheiden sich Haupt- und Nebengruppe **nicht** wie bei den B.-W.



Ordnungszahl — Beweglichkeit der $Me^{VII}O'_4$-Ionen bei 18°.

[1]) I. und W. NODDACK nehmen (loc. cit.) für 20° 46 an, was bei einem Temperaturkoeffizienten von etwa 2·5% vollständig mit unserem Wert zusammengeht.

Zusammenfassung.

Es wurden gemessen: Die L.-W. von [$KMnO_4$] und [$KReO_4$] in verdünnten Lösungen bei je zwei Temperaturen; die L.-W. von [Re_2O_7] bei etwa 20° in grossen Verdünnungen, wobei ein erst bei sehr grossen v-Werten verschwindender Konzentrationseinfluss beobachtet wird; die Neutralisationswärme von $HReO_4$, aq, die bei unendlicher Verdünnung $+13\cdot5\pm0\cdot1$ kcal, also durchaus normal ist; die B.-W. von [Re_2O_7], die bei konstantem Druck $+295\cdot_5\pm2$ kcal beträgt; weniger genau ergibt sich die B.-W. von rotem [Re_2O_5] zu $+169$ kcal; die B.-W. von [$KReO_4$] aus den Elementen berechnet sich zu $+262$ kcal. Die Zahlen werden mit den betreffenden Werten für *Mn* verglichen.

Leitvermögensmessungen von $KReO_4$- und $HReO_4$-Lösungen bei 18° zeigen durchaus normales Verhalten von Salz und Säure; $HReO_4$ ist eine ganz starke Säure. Die Beweglichkeit des ReO_4'-Ions ergibt sich bei 18° zu 44 ± 1, was gut in die Kurve Ordnungszahl—Beweglichkeiten der MeO_4'-Ionen passt. Die Sättigungskonzentration von [$KReO_4$] ist bei 18° 0·0329 norm.

Braunschweig, 20. Januar 1932.

Die thermische Zersetzung des Benzophenondiazids.

Von

G. Kornfeld und A. Stern.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 1. 32.)

Bei 80° und 98° C wurden Dampfdruck und Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzophenondiazid untersucht. Die Zersetzung erwies sich als heterogene Reaktion, deren Geschwindigkeit wesentlich durch die Flüssigkeitsoberfläche bedingt wird. An der Glaswand allein ist die Geschwindigkeit der Reaktion sehr klein und stark temperaturabhängig. Ihre Aktivierungswärme ist dann der Verdampfungswärme kommensurabel.

Das Benzophenondiazid, das kürzlich von S. Götzky erstmalig dargestellt worden ist, wandelt sich beim Erwärmen unter Stickstoffabgabe in Diphenyltetrazol um[1]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & N_3 \\ & C & \\ C_6H_5 & & N_3 \end{matrix} \longrightarrow N_2 + \begin{matrix} C_6H_5 & & N-N \\ & C & \| \\ C_6H_5 & - & N-N. \end{matrix}$$

Über den Verlauf dieser Reaktion war bisher nichts bekannt, lediglich ihr Ablauf unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen ist bisher Gegenstand einer Untersuchung gewesen[2]). Eine Untersuchung über den thermischen Verlauf erschien uns nun deshalb wichtig, weil die Reaktion nach dem obigen Schema monomolekularen Charakter zeigt. Man konnte erwarten, falls sie im Dampfraum vor sich ging, ein weiteres Beispiel einer monomolekularen Gasreaktion zu gewinnen und im günstigen Falle die für die Theorie dieser Reaktionen wichtige obere Druckgrenze festzustellen, unterhalb derer die Reaktion ihren monomolekularen Charakter verliert.

Die Versuchsmethode.

Der Druckbereich, in dem die Untersuchung vorgenommen werden konnte, musste — nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Dr. Götzky — in der Grössenordnung eines Millimeters oder noch darunter liegen, denn schon bei Temperaturen, die Drucken von mehreren Millimetern entsprachen, hatte er einen sehr schnellen Ablauf

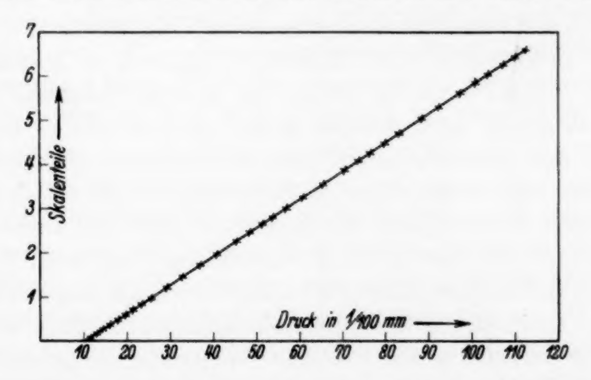
[1]) S. Götzky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1555. 1931. [2]) G. Cronheim, S. Götzky und Paul Günther, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 785. 1931.

der Reaktion festgestellt, der eine quantitative Verfolgung unmöglich gemacht hätte. Für diesen Druckbereich erschien das Membranmanometer als geeignetes Messinstrument, das vor einiger Zeit zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinen Drucken konstruiert worden war[1]).

Für die Messung der Zersetzungsdrucke, also des entwickelten Stickstoffs, konnte es ohne weiteres Verwendung finden, für die direkte Messung der Dampfdrucke aber hätte es auf die Temperatur des Systems — in der Gegend von 100° C — gebracht werden müssen, was zum mindesten eine weitgehende Änderung seiner Konstruktion erfordert hätte. Es wurde statt dessen der Dampfdruck indirekt gemessen: ein grösseres Volumen wurde mit dem Dampf gefüllt, dann abgesperrt und solange erhitzt, bis der Dampf völlig zersetzt war. Der Stickstoffdruck, der im Manometer gemessen wurde, entsprach dann dem zu messenden Dampfdruck.

Die Apparatur.

Das verwendete Membranmanometer ist in der schon erwähnten Arbeit ausführlich beschrieben, ebenso die Eichung mit dem Differentialmanometer, die auch diesmal öfters zwischen den Versuchen wiederholt wurde. Am Membranmanometer wurden nur wenige Kleinigkeiten



verändert. Es hatte sich herausgestellt, dass die Dichtung mit Zinn (zwischen Platinmembran und äusserer Büchse) zu stark nachgab, was Veränderlichkeit der Nullstellung und, beim neuerlichen Anziehen der Schrauben, eine Verzerrung der Membran zur Folge hatte. So wurde auf das Zinn verzichtet und die Membran durch den vergoldeten

[1]) G. Kornfeld und E. Klingler, Z. physikal. Ch. (B) 4, 37. 1929.

Messingring der inneren Büchse direkt gegen die Messingplatte der äusseren Büchse gepresst: Auch auf diese Weise wurde völlige Dichtung erzielt und die obigen Nachteile wurden vermieden. Die Empfindlichkeit der verwendeten Membranen lag in der geforderten Grössenordnung — unter $^1/_{100}$ mm Druckdifferenz —, allerdings erst oberhalb von $^1/_{10}$ mm Gesamtdruck, es gelang diesmal nicht, Membranen herzustellen, die auf geringeren Druck ansprachen. Wie aus der obenstehenden Figur ersichtlich ist, die die Eichgerade einer Membran darstellt, die bei den Versuchen verwendet wurde, lassen sich oberhalb des Druckes von $^1/_{10}$ mm Druckdifferenzen von einigen Hundertstel Millimetern noch mit ziemlicher Genauigkeit messen, und wir haben bei unseren Versuchen davon Gebrauch machen können. Da, entgegen der früheren Verwendung des Manometers für Druckmessungen an NO_2, keine aggressiven Gase in das Manometer gelangten, sondern nur Stickstoff, konnten diesmal gefettete Glashähne in den Leitungen zu beiden Büchsen des Manometers verwandt werden, die die Verbindung einerseits zur Hochvakuumpumpe und andererseits zur eigentlichen Versuchsapparatur herstellten. Diese bestand im wesentlichen aus einer kleinen Glaskugel, die mit der festen Substanz beschickt wurde, und einer grossen Glaskugel von 2 Liter Inhalt, die zur Aufnahme des Dampfes diente. Ihr Volumen war so gross gewählt, um das Verhältnis des gemessenen Volumens zum schädlichen Raum der Zuleitungen nach Möglichkeit günstig zu gestalten. Von der kleinen Kugel führte die Verbindung über ein fettfreies Glasventil — über das gleich noch Näheres gesagt werden soll — zur grossen Kugel und von dort wiederum über ein fettfreies Glasventil in die Leitung, die mit einem nicht zu engen Rohr, das sich verzweigte, einerseits zum Kapillarhahn der inneren Büchse und andererseits zu einem Hahn führte, der in die Pumpenleitung mündete. Das ganze System von der kleinen Kugel bis zum Verschluss des zweiten Glasventils war so in einem Thermostaten angebracht, dass alle Stellen gleichmässig erwärmt wurden, so dass Temperaturgefälle und Destillation innerhalb des Systems vermieden waren. Als Thermostatenflüssigkeit wurde Wasser gewählt, bei 98° C wurde Zucker zugesetzt. Die Abkühlung durch Verdampfung an der Oberfläche wurde durch eine darübergeschichtete Ölschicht weitgehend vermindert. Die fettfreien Glasventile lieferte nach den Angaben von M. Bodenstein[1])

---

[1]) M. Bodenstein, Z. physikal. Ch. (B) 7, 387. 1930.

der Mechanikermeister unseres Instituts, Herr HOENOW. Wegen der hohen Temperaturen, die die Ventile ertragen mussten, waren die Glasteile mit Bleiglätte-Glycerin in die Aluminiumfassungen eingekittet.

Die Glasventile selbst ertrugen die hohen Temperaturen zunächst nicht gut, und es wurde der Versuch gemacht, sie durch besonders konstruierte Glashähne zu ersetzen, die durch lange Stiele, die aus dem Thermostaten herausragten, bewegt werden konnten. Sie waren mit zähestem RAMSAY-Fett geschmiert, das selbst bei den verwendeten Temperaturen noch zähflüssig war. Übergeschichtetes Quecksilber diente ausserdem zur Abdichtung. Die Hähne erwiesen sich zwar als brauchbar, insofern sie vakuumdicht und regulierbar waren, aber für unsere Zwecke als völlig ungeeignet, da sich herausstellte, dass das Fett ein gutes Lösungsmittel für Benzophenondiazid war. So mussten wir wieder auf die Glasventile zurückgreifen, die glücklicherweise inzwischen so vervollkommnet waren, dass sie die bei den verwendeten Temperaturen erzeugten Spannungen aushielten, ohne gesprengt zu werden und auch ohne ihre Dichtigkeit einzubüssen.

Die Darstellung des Benzophenondiazids.

Die Darstellung von Benzophenondiazid ist bei S. GÖTZKY[1]) ausführlich beschrieben. Wir stellten unter genauer Befolgung dieser Vorschrift das Benzophenondiazid her und erhielten jedesmal den gleichen Schmelzpunkt von 42° C, der auch durch weiteres Umkristallisieren sich nicht mehr änderte. Trotzdem deuteten unsere Versuche darauf hin, dass die Substanz noch verunreinigt war. Wir fanden nämlich, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit davon abhängig war, wie lange die Substanz vorher erhitzt worden war, und zwar nahm sie mit der Dauer der Vorbehandlung ab. Erst die letzte Probe, bei der das früher bei der Darstellung verwendete Natriumazid durch frisch von der Firma Kahlbaum bezogenes ersetzt war, zeigte keinerlei Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Vorbehandlung, die Versuche waren innerhalb der Versuchsfehler völlig reproduzierbar. Mit dieser Probe wurden dann die massgebenden Versuche angestellt.

Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Für jeden Versuch wurde die mit der Substanz beschickte kleine Kugel an die Leitung zum Ventil angeschmolzen, das System auf Hochvakuum gebracht, dann, nach Schliessen des äusseren Ventils,

[1]) S. GÖTZKY, loc. cit.

auf die gewünschte Temperatur, hierauf wurde nochmals evakuiert und zu einer abgelesenen Zeit das äussere Ventil geschlossen.

Bei Messungen, die der Ermittlung der Geschwindigkeit in Gegenwart der geschmolzenen Substanz dienten, wurde das Ventil zwischen den beiden Kugeln während der Reaktionszeit offen gelassen und erst unmittelbar vor der Messung geschlossen. Bei Versuchen, die den teilweisen oder vollständigen Umsatz im Dampfraum ermitteln sollten, wurde dieses Ventil nur 1 Minute offen gelassen, um die Einstellung des Dampfdruckes zu ermöglichen und hierauf geschlossen. Vor der Druckmessung wurde in allen Fällen Manometer und Leitung nochmals evakuiert, dann zur Pumpe abgeschlossen und durch Öffnen des äusseren Ventils das System mit der inneren Büchse des Manometers verbunden.

Nachdem zunächst festgestellt worden war, dass die Reaktion nicht im Innern der geschmolzenen Substanz stattfand (da in gleichen Zeiten von 0·1 g Substanz die gleiche Stickstoffmenge entwickelt wurde wie von 1 g), konnte die Reaktion im Gasraum untersucht werden, und es schien angezeigt, zuerst die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Zur indirekten Dampfdruckbestimmung wurde der Dampf in der grossen Kugel vor der Messung des Stickstoffdruckes jedesmal 10 Stunden erhitzt, da es sich gezeigt hatte, dass die Zersetzung dann mit Sicherheit vollständig war. Es ergab sich nun zunächst überraschenderweise scheinbar eine sehr geringe Abhängigkeit der gemessenen Dampfdrucke von der Temperatur: bei 98° C 0·295 mm, bei 80° C 0·165 mm und auch bei 50° C blieb der Druck noch 0·125 mm. Diese geringe Temperaturabhängigkeit und die daraus zu errechnende kleine Verdampfungswärme war mit den geringen Dampfdrucken nicht in Einklang zu bringen — weitere Versuche zeigten auch tatsächlich, dass hier nicht die Dampfdrucke zur Messung gelangt waren, sondern im wesentlichen die Stickstoffdrucke, die während der einen Minute von der Substanz geliefert wurden. Unmittelbare Druckmessung nach der einen Minute ergab nämlich bei 98° C 0,19 mm und bei 80° C 0·15 mm.

Es wurde nun die Zeit des Einströmenlassens auf $^1/_2$ Minute herabgesetzt. Dann ergaben sich bei 98° C bei sofortiger Messung **0·115 mm** und bei völliger Zersetzung **0·220 mm**, analog bei **80° C 0·110 mm** und **0·150 mm**. Die Zeit des Einströmens noch weiter zu vermindern, schien nicht ratsam. Die Dampfdrucke, die sich aus den obigen Differenzen ergaben, sind **0·105 mm** bei **98° C** und **0·040 mm** bei **80° C**. Die daraus

errechnete Verdampfungswärme beträgt etwa **14700 cal.** Aus diesen Versuchen war noch zu schliessen, dass die Reaktion völlig verschieden verlief, je nachdem die flüssige Substanz dabei anwesend war oder nicht. Denn während im ersten Falle in $^1/_2$ Minute so grosse Umsätze erzielt wurden, ging die Reaktion im Dampfraum erst nach Stunden zu Ende. Nach $1^1/_2$ Stunden ergab die Druckmessung (die Zeit des Einströmens betrug bei diesem und den weiteren Versuchen immer $^1/_2$ Minute) bei **98° C 0·19 mm,** bei **80° C 0·14 mm,** also noch nicht völlige Zersetzung. Die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit war nicht auf die Verschiedenheit des Dampfdruckes zurückzuführen: als der bei 98° C eingeströmte Dampf auf 80° C abgekühlt wurde (die Temperatur war binnen $^1/_4$ Stunde eingestellt), betrug der Umsatz in $1^1/_2$ Stunden nur mehr **0·15 mm.** Die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten ist demnach als Temperaturabhängigkeit zu deuten, die Aktivierungswärme, die sich daraus ergibt, beträgt etwa **14000 cal.,** ist also mit der Verdampfungswärme kommensurabel. Trotzdem handelt es sich wohl auch bei der Reaktion im Dampfraum um eine heterogene Reaktion, dafür spricht die Druckunabhängigkeit, die Reaktion ist nullter Ordnung — vermutlich spielt sie sich an der Glaswand ab. Die Reaktion bei Anwesenheit der flüssigen Substanz verläuft wohl an der Flüssigkeitsoberfläche und es scheint, als ob die Stickstoffbeladung hemmend wirkt. Schon die mangelnde Proportionalität des Umsatzes bei $^1/_2$ und 1 Minute wies darauf hin, Versuche von 10 Minuten Dauer bestätigten es. Die Umsätze waren **0·64 mm** bei **98° C** und **0·55 mm**[1]) bei **80° C.** Auch hier ist wieder die geringe Temperaturabhängigkeit auffällig, die sich bei Anwesenheit der flüssigen Substanz durchweg gezeigt hatte. Da die verschiedenen Drucke so nahe an der Grenze der Messbarkeit lagen, schien ein genaues Eingehen auf den Mechanismus der Reaktionen nicht aussichtsreich zu sein. Es wurde nur noch der Versuch gemacht, die Bedeutung der Flüssigkeitsoberfläche darzutun. Dazu wurde statt der kleinen Kugel ein grösserer Zylinder gewählt, in dem drei Glasteller übereinander angeordnet waren, auf denen die Substanz verteilt war. Obzwar Sorge getragen war, dass diese Teller nicht nahe an der Anschmelzstelle sassen, erfolgte doch beim Anblasen die Explosion der verteilten Substanz. Da nach S. Götzky das Benzophenondiazid durch Temperatur-

---

[1]) Rechnet man den bei 80° C gemessenen Druck auf 98° C um, so beträgt der Umsatz 0·58 mm.

erhöhung nicht leicht zur Explosion zu bringen ist, kann man in diesem Ausgang einen allerdings sehr qualitativen Beweis für die Bedeutung der Flüssigkeitsoberfläche erblicken.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Dampfdrucke des Benzophenondiazids bei 80° und 98° C ermittelt; sie betragen **0·04** bzw. **0·10 mm.** Die Verdampfungswärme beträgt danach etwa **14700 cal.**

2. Die thermische Zersetzung des Benzophenondiazids verläuft ganz verschieden bei und ohne Anwesenheit der flüssigen Substanz. Beide Reaktionen sind heterogen, aber die erste verläuft um Grössenordnungen schneller als die zweite, und hat eine sehr kleine Aktivierungswärme. Die Aktivierungswärme der zweiten Reaktion beträgt etwa **14000 cal.**

Herrn Dr. S. Götzky sind wir für vielfachen Rat und tätige Hilfe bei der Darstellung des Benzophenondiazids zu herzlichem Dank verpflichtet.

Das verwendete Membranmanometer ist Eigentum der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der wir hiermit unseren Dank sagen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Dezember 1931.

Potentiometrische Titration der Aluminiumsalze und kolloid-chemische Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds.

Von

B. P. Nicolsky und V. I. Paramonova.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie des Instituts für Bodenkunde der Landwirtschaftlichen Akademie Leningrad.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 31.)

Es wurde theoretisch sowie experimentell die Existenz einer linearen Abhängigkeit des p_H des Äquivalentgemisches der Aluminiumsalzlösung mit Natronlauge vom Logarithmus der Aluminiumkonzentration gezeigt.

Die durch das $Al(OH)_3$ festgebundenen Anionen wurden als adsorbiert betrachtet.

An Hand dieser Auffassung sowie des Vergleichs der potentiometrischen Titrationskurven von $AlCl_3$ und $Al_2(SO_4)_3$ wurde ein Schema der Micellarstruktur des Aluminiumhydroxyds vorgeschlagen, welches die Erscheinungen des Ionenumtausches an der Oberfläche der Micelle und der Umladung derselben, wie auch die Abhängigkeit des isoelektrischen Punktes von der Natur und Konzentration der vorhandenen Ionen erklärt.

I.

Es ist längst bekannt[1]), dass die direkte Titration des schwefelsauren Aluminiums mit Lauge keine genauen Resultate ergeben kann, da ein Teil des Säureradikals vom Bodensatz aufgenommen und somit nicht abtitriert wird. Wie die Versuche von Britton[2]), Held[3]) und unsere eigenen[4]) zeigen, lässt sich bei Titration des Aluminiumchlorids dieselbe Erscheinung beobachten, wenn auch in geringerem Masse.

Hildebrand[5]) hat als erster eine Lösung eines Aluminiumsalzes mit Lauge unter Verwendung der Wasserstoffelektrode potentiometrisch titriert. Er hat festgestellt, bei welcher Konzentration der Wasserstoffionen die Fällung des Niederschlags eintritt, sowie die Zusammensetzung des entstehenden Aluminats bestimmt ($NaAlO_2$).

Britton[2]) hat eine Reihe elektrometrischer Titrationen von $AlCl_3$ und $Al_2(SO_4)_3$ mit $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $NaOH$ ausgeführt.

---

[1]) Thomsen, Chem. N. **51**, 18. 1885. Bayer, Z. physikal. Ch. **24**, 542. 1885. Stock, Ber. Dtsch. chem. Ges. **93**, 548. 1900. [2]) Britton, Hydrogen Ions, London 1929. J. chem. Soc. London **1925**, 2110, 2120, 2142, 2148. [3]) Held, J. Russ. Ges. [chem.] **62**, 1553. 1930. [4]) Siehe weiter unten. [5]) Hildebrand, J. Am. chem. Soc. **35**, 847. 1913.

Beim Sulfat begann in seinen Versuchen der Niederschlag auszufallen bei $p_H = 4{\cdot}15$. Aluminiumchlorid ergibt anfänglich nur eine Opalescenz, die Koagulation des Hydroxyds greift ungefähr bei $p_H = 6{\cdot}5$ ein.

In einem von BRITTON angeführten Beispiel einer Sulfattitration war die Fällung vollkommen bei Zugabe von 2·85 Alkaliäquivalenten zu 3 Äquivalenten Al, was darauf hinweist, dass der Niederschlag gegen 5% SO_3 enthält (nach Äquivalenten gerechnet), d. h., dass er ungefähr von folgender Zusammensetzung ist: $Al_2O_3 . 0{\cdot}15\, SO_3$. Somit wird die Lösung neutralisiert bei Zugabe von etwas geringerer Alkalimenge, als zur Bildung des Aluminiumhydroxyds erforderlich ist, da

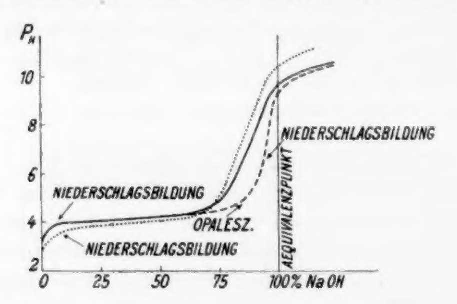


Fig. 1. Ordinate: p_H, Abszisse: Menge des zugesetzten $NaOH$ in Prozenten der Äquivalentmenge.

——— Titrationskurve 0·1 norm. $Al_2(SO_4)_3$, 0·1 norm. $NaOH$.
– – – – – Titrationskurve 0·1 norm. $AlCl_3$, 0·1 norm. $NaOH$.
······· Titrationskurve 1 norm. $Al_2(SO_4)_3$, 0·5 norm. $NaOH$.

nämlich eine gewisse Menge Säureradikal vom Niederschlag zurückgehalten wird. Diese Erscheinung haben auch wir bei der potentiometrischen Titration von Aluminiumsulfat sowie -chlorid nachweisen können (siehe Fig. 1).

Infolgedessen ergibt die Bestimmung des Aluminiumgehaltes mit Hilfe der potentiometrischen Methode nach dem am meisten abschüssigen Abschnitt der Kurve (gegen $p_H = 7$) oder bei Differentialtitration dementsprechend nach dem Maximum der Kurve, stets geringere Resultate, als die gravimetrische Bestimmung des Aluminiums in denselben Lösungen. Dieses Auseinandergehen der Resultate fällt bei konzentrierten Lösungen ganz besonders auf (in unseren Versuchen gegen 10 bis 15%, siehe Tabelle 1).

Um verfolgen zu können, wie der Gehalt an SO_3 im Niederschlag des Aluminiumhydroxyds bei seiner Fällung aus der Sulfat-

Tabelle 1.

	Konzentration der Lösung in Milligramm-Äquivalent auf 1 Liter	Menge des *Al* in Milligramm-Äquivalent		Fehler in Prozent
		Gravimetrische Bestimmung	Bestimmung nach dem am meisten abschüssigen Abschnitt der Kurve 18° C	
$Al_2(SO_4)_3$	1	25·89	20·52	12·5
$Al_2(SO_4)_3$	0·1	2·97	2·77	7
$Al_2(SO_4)_3$	0·01	0·254	0·244	4
$Al_2(SO_4)_3$	0·005	0·1277	0·126	1·8
$AlCl_3$	0·2	10·30	9·68	6
$AlCl_3$	0·1	2·46	2·38	3·2

lösung durch Ätznatron in Abhängigkeit vom p_H der Gleichgewichtslösung nach der Fällung sich verändert, haben wir folgende Versuche angestellt: Zu 25 cm³ 0·1 norm. $Al_2(SO_4)_3$ wurden verschiedene Mengen 0·1 norm. $NaOH$ hinzugefügt. Es resultieren Niederschläge des Aluminiumhydroxyds, die bei folgenden p_H-Werten gebildet wurden: 5·5, 7·5, 8·5, 9 und 9·5.

Die so erhaltenen Niederschläge wurden abfiltriert und mit heissem Wasser bis zum Ausbleiben der Reaktion auf SO_4'' in den Waschwässern gewaschen.

Der gewaschene Niederschlag wurde dann in Salzsäure gelöst und auf Schwefelsäure geprüft. Er enthielt immer SO_4 antibat zu p_H abnehmend. Bei $p_H = 9·5$ war die SO_4-Menge sehr gering.

Die dadurch hervorgerufenen Abweichungen des Krümmungspunktes der Titrationskurve vom Äquivalenzpunkt erklären Britton und die übrigen Autoren durch die Bildung von basischen Salzen.

Wir halten es für wahrscheinlicher, dass hier die Hauptrolle die Adsorption der SO_4-Ionen durch die während der Titration sich bildenden, positiv geladenen Kolloidteilchen des Aluminiumhydroxyds spielt.

Dafür spricht unter anderem auch noch der Umstand, dass der aus dem Sulfat erhaltene Hydroxydniederschlag eine grössere Menge von Anion enthält, als der aus dem Chlorid ausfallende, und zwar im Zusammenhang mit der grösseren Adsorptionsfähigkeit des bivalenten SO_4-Ions im Vergleich zu dem monovalenten Cl-Ion.

Ausserdem geht auch die Koagulation des Niederschlags in den Sulfatlösungen bei der Hinzugabe der ersten Tropfen Lauge vor sich,

während in den Chloridlösungen dies bedeutend später eintritt (siehe Fig. 1).

Beim Vergleich der Titrationskurve des schwefelsauren Aluminiums (im Gemisch mit Schwefelsäure) mit der Löslichkeitskurve des Aluminiumhydroxyds (bei verschiedenem p_H), wie er nach den Angaben MAGISTADS[1] (siehe Fig. 2) ausgeführt wurde, sieht man, dass den gepufferten Abschnitten der Titrationskurve eine schnelle Ab- bzw. Zunahme der Löslichkeit entspricht, dem besonders steilen Aufstieg der Titrationskurve hingegen das Minimum der Löslichkeit, wie dies auch zu erwarten war.

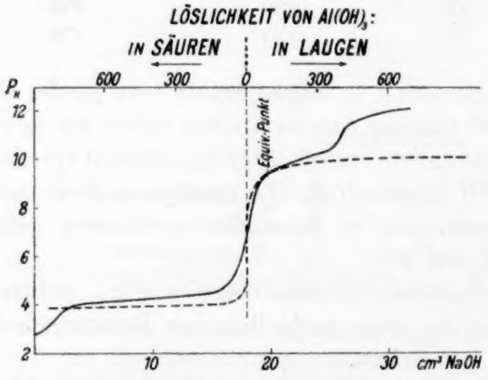


Fig. 2. Titrationskurve des schwefelsauren Aluminiums und die Löslichkeitskurve des Aluminiumhydroxyds.

- - - - Löslichkeitskurve. Die Löslichkeit ist in Gewichtsteilen des Al_2O_3 auf eine Million Teile der Lösung ausgedrückt.

——— Titrationskurve 0·033 norm. $Al_2(SO_4)_3$, 0·1 norm. $NaOH$ bei 18°.

II.

Im weiteren sind wir von folgenden Erwägungen ausgegangen. Gegeben sei eine Lösung schwefelsauren Aluminiums, zu welcher die äquivalente Menge $NaOH$ hinzugefügt ist; der Gesamtgehalt des Aluminiums in der Lösung sei in Äquivalenten ausgedrückt. Wir bezeichnen nun mit V das Volumen der Lösung im Äquivalenzpunkt (d. h. in dem Punkt, wo die Menge des hinzugesetzten $NaOH$ der in der Lösung enthaltenen Aluminiummenge äquivalent ist). Es sei $\frac{m}{V} = c$.

Dann stellt c die „**bedingte äquivalente Konzentration**“ des Aluminiums vor. In diesem Punkt wird die mit dem Niederschlag

[1] MAGISTAD, Soil Sci. **20**, 181. 1925.

im Gleichgewicht sich befindende Lösung folgende Ionen enthalten: $Na^{\cdot}$, AlO_2', OH' und SO_4'', da der Äquivalenzpunkt in einem Bereich liegt, wo der Lösungsprozess des Aluminiums mit der Bildung des Aluminats dank der hohen OH'-Ionenkonzentration schon begonnen hat. Zwischen Niederschlag und Lösung wird folgender Gleichgewichtszustand herrschen:

$$\underbrace{Al(OH)_3 \cdot xH_2O}_{\text{Niederschlag}} + OH' \rightleftarrows AlO_2' + (x+2)H_2O. \tag{1}$$

Wenn nun a die Aktivität der Aluminationen und oh die Aktivität der OH-Ionen bedeuten, so wird nach dem Massenwirkungsgesetz im Gleichgewichtszustand $\frac{a}{oh} = \text{const}$. Die Aktivitäten von $Al(OH)_3$ und des H_2O werden als konstant angenommen. Sind die Lösungen nicht allzu konzentrierte, so können die Aktivitätskoeffizienten monovalenter Ionen, als welche OH' und AlO_2' zu gelten haben, als gleich angenommen, und das Verhältnis der Aktivitäten dieser Ionen durch das Verhältnis ihrer Konzentrationen ersetzt werden:

$$\frac{a}{oh} = \frac{[AlO_2']}{[OH']} = K. \tag{2}$$

Jetzt wollen wir unsere Lösung (mit dem Niederschlag) auf das n-fache Volumen mit Wasser verdünnen. Dabei nimmt die Konzentration der Ionen von AlO_2' und OH' im gleichen Verhältnis ab, also bleibt K [Gleichung (2)] und auch der Gleichgewichtszustand, der durch die Gleichung (1) zum Ausdruck gebracht wird, unverändert, vorausgesetzt, dass bei der Verdünnung kein Austausch der Ionen SO_4'' und OH' bzw. SO_4'' und AlO_2' zwischen Niederschlag und Lösung stattfindet. Aus folgenden Gründen ist das wahrscheinlich:

1. In diesem p_H-Gebiet erweist sich das Gel $Al(OH)_3$ als negativ geladen, ein Umstand, welcher seinerseits nach WIEGNER[1]) einen Austausch der Kationen und nicht der Anionen zur Folge hat. Die SO_4''-Ionen müssen hier nach WIEGNER in der inneren (haftenden) Belegung der Doppelschicht sich befinden und folglich mit der Molekel $Al(OH)_3$ in engerer Verbindung stehen.

2. Wie die Versuche gezeigt haben, ist die Menge SO_4'' im Niederschlag bei den genannten p_H-Verhältnissen sehr gering, so dass ein Austausch, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Masse erfolgt.

[1]) WIEGNER und MÜLLER, Z. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde 14, 321. 1929.

3. Wenn ein Austausch dieser Ionen zwischen Niederschlag und Lösung überhaupt möglich ist (siehe weiter unten), so lässt sich nach Analogie mit den Versuchen WIEGNERS und JENNYS[1]) — welche festgestellt haben, dass eine zehnfache Verdünnung der Lösung, die die $Ca^{\cdot\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ionen enthielt und mit dem Permutit im Gleichgewichtszustand sich befand, keinen Austausch dieser Ionen hervorruft — erwarten, dass bei der Verdünnung auch unserer Lösung ebenfalls kein Austausch der Ionen OH' und SO_4'' stattfinden wird.

Wir wollen noch folgende Bezeichnungen einführen, es bedeuten: oh_0 und $[OH']_0$ die Aktivität und Konzentration der Hydroxylionen vor der Verdünnung, $[AlO_2']_0$ die Konzentration der Aluminationen vor der Verdünnung, c_0 die Anzahl der Aluminiumäquivalente im Verhältnis zum Volumen der Lösung im Äquivalenzpunkt („bedingte Konzentration" des Aluminiums). Nach der Verdünnung erhalten wir somit:

$$[AlO_2'] = \frac{[AlO_2']_0}{n},$$

$$[OH'] = \frac{[OH']_0}{n}, \quad (3)$$

$$c = \frac{c_0}{n}. \quad (4)$$

Ist nun der Aktivitätsfaktor der Hydroxylionen vor und nach der Verdünnung entsprechend f_0 und f, so folgt, dass

$$[OH'] = \frac{oh}{f} \quad \text{und} \quad [OH']_0 = \frac{oh_0}{f_0}.$$

Infolgedessen erhalten wir aus (3):

$$\frac{oh}{oh_0} = \frac{f}{f_0 \cdot n}. \quad (5)$$

Die Aktivität der Wasserstoffionen in der Lösung ist nun vor der Verdünnung

$$h_0 = \frac{Kw}{oh_0} \quad (6)$$

und nach der Verdünnung

$$h = \frac{Kw}{oh}. \quad (7)$$

Aus (6) und (7) resultiert:

$$h = h_0 \cdot \frac{oh_0}{oh},$$

[1]) JENNY, Kollch. Beih. **23**, 428. 1927.

woraus auf Grund von (5)

$$h = h_0 \cdot n \cdot \frac{f_0}{f},$$

oder aber $$p_H = p_{H_0} - \log f_0 + \log f - \log n, \tag{8}$$

wo p_{H_0} und p_H sich auf die Lösung vor und nach der Verdünnung beziehen und potentiometrisch bestimmt werden können.

Die Gleichung (8) kann folgendermassen umgewandelt werden:

$$p_H = p_{H_0} - \log f_0 - \log c_0 + \log f + \log \frac{c_0}{n}$$

oder aber $$p_H = A + \log f + \log c, \tag{9}$$

wo $A = p_{H_0} - \log f_0 - \log c_0$ bei der Verdünnung nicht verändert wird, d. h. A hängt nicht von c ab.

Für verdünnte Lösungen lässt sich im Rahmen der hier erforderlichen Genauigkeit der Faktor der Aktivität der Hydroxylionen f als konstant und gleich Eins annehmen. Unter dieser Bedingung geht die Gleichung (9) über in:

$$p_H = A + \log c \tag{10}$$

und $$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d(p_H)}{d(\log c)} = 1 \quad \text{oder} \quad \alpha = 45^\circ. \tag{11}$$

Somit muss im Äquivalenzpunkt zwischen p_H der Lösung und dem Logarithmus der „bedingten Konzentration" des Aluminiumsalzes eine lineare Abhängigkeit bestehen, wobei die Gerade, welche dieses Abhängigkeitsverhältnis ausdrückt, zu der Achse von $\log c$ unter einem Winkel von 45° geneigt ist.

Dieses Ergebnis haben wir folgendermassen nachgeprüft.

Zu 100 cm³ 1 norm. $Al_2(SO_4)_3$ wurde soviel 0·5 norm. $NaOH$ hinzugefügt, dass diese Menge genau äquivalent der Menge des vorhandenen Aluminiums war (die Berechnung wurde auf Grund vorausgegangener gravimetrischer Analysen der Lösung des Aluminiumsalzes vorgenommen).

Das so erhaltene Gemisch wurde in ein Glasgefäss (ohne CO_2) gebracht, verkorkt und ½ Stunde energisch durchgeschüttelt. Darauf wurden mit Hilfe einer Pipette rasch verschiedene Mengen der Suspension des Aluminiumhydroxyds entnommen, und zwar bei ununterbrochenem energischem Umrühren der ganzen Suspension mit Hilfe eines elektrisch angetriebenen Rührers. Die entnommenen Proben der Aluminiumsuspension wurden mit Wasser verdünnt (CO_2-frei) und nach ½stündigem Schütteln (ohne Zutritt von CO_2) in ihnen die p_H-Werte mit Hilfe einer Glaselektrode gemessen.

Die erhaltenen Resultate haben die von uns theoretisch abgeleitete These über das geradlinige Abhängigkeitsverhältnis des p_H vom $\log c$ ($c =$ „bedingte Konzentration" im Äquivalenzpunkt) bestätigt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. **Verdünnungsversuche des Äquivalenzgemisches des schwefelsauren Aluminiums bei 18° C.**

$$p_H = 0{\cdot}95 \log c + 11{\cdot}01. \qquad (12)$$

c	$\log c$	p_H gemessen	p_H berechnet nach der Gleichung (12)	Δp_H
0·330	− 0·48	10·43	10·55	+ 0·12
0·132	− 0·88	10·20	10·18	− 0·02
0·0330	− 1·48	9·74	9·61	− 0·13
0·0110	− 1·96	9·28	9·15	− 0·13
0·0033	− 2·48	8·52	8·66	+ 0·14
0·0033	− 2·48	8·66	8·66	0·00

In Tabelle 2 ist c in Grammäquivalenten des Aluminiums in 1 Liter Lösung ausgedrückt.

Die Gleichung (12): $p_H = 0{\cdot}95 \log c + 11{\cdot}01$, welche am Anfang der Tabelle gegeben ist, ist aus experimentellen Resultaten gewonnen nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die in der Spalte 4 gegebenen p_H-Werte sind nach dieser Gleichung ausgerechnet worden.

Der Neigungswinkel der Geraden in der Gleichung (12) ist 0·95 anstatt Eins, wie es Gleichung (11) erfordert. Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass, obgleich die Abweichungen von der Geraden auch nicht gross sind ($< 0{\cdot}15$ p_H-Einheiten), sie doch einen gewissermassen systematischen Charakter haben. Demnach dürfte unsere Vermutung, es finde bei der Verdünnung kein Austausch zwischen den Hydroxylionen und den SO_4''-Ionen statt, nicht ganz richtig sein. Sehr wahrscheinlich rühren die Abweichungen von folgenden Faktoren her:

a) In mehr konzentrierten Lösungen ist der Wert von f in der Gleichung (9) nicht Eins, sondern kleiner als derselbe, und wird verhältnismässig mit Zunahme der Konzentration stark verändert. Dank diesem Umstand ist der experimentell erhaltene p_H-Wert in besonders konzentrierten Lösungen ($c = 0{\cdot}33$) bedeutend geringer, als der nach der Gleichung (12) berechnete, welcher das Abhängigkeitsverhältnis von c nicht in Betracht zieht.

b) In besonders stark verdünnten Lösungen ist eine gewisse Entstellung der Resultate durch Spuren von Kohlensäure sehr wohl möglich.

Wenn man den Neigungswinkel in der Gleichung (12) zu Eins anstatt 0·95 annimmt, und dementsprechend auch den Wert des absoluten Gliedes verändert, so stimmen die für p_H ausgerechneten Werte ebensogut und sogar besser mit den experimentell erhaltenen überein, mit Ausnahme freilich der am meisten konzentrierten Lösungen, welche, wie soeben vermerkt, wirklich niedrigere Werte ergeben müssen, wie das auch unsere Gleichung (9) erfordert.

Somit können wir feststellen, dass die Verdünnungsversuche eines äquivalenten Gemisches die von uns oben entwickelten Erwägungen vollkommen bestätigen.

Wir wollen nun zu den Versuchen mit direkter Titration der Lösungen von verschiedener Konzentration übergehen. Es bedarf hier noch der Voraussetzung, dass wir es mit richtigen Gleichgewichtsverhältnissen zu tun haben, also den gleichen Lösungszustand erhalten, unabhängig von dem Wege, auf welchem dieser erreicht wird[1]).

Anstatt die konzentrierte Lösung mit dem Niederschlag nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes zu verdünnen, wie in den vorhergehenden Versuchen, können wir — unter dieser Annahme — denselben Zustand erreichen, indem wir unsere Ausgangslösung vorerst verdünnen und dann bis zum Äquivalenzpunkt titrieren.

Die von uns ausgeführten Titrationsversuche der Lösungen von schwefelsaurem Aluminium verschiedener Konzentrationen (von 0·3 bis 0·0025 norm.) haben gezeigt, dass unsere Voraussetzung der Wirklichkeit nahe kommt, da die nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgerechneten Resultate folgende Gleichung ergeben haben:

$$p_H = 0{\cdot}95 \log c + 10{\cdot}89, \tag{13}$$

d. h. also eine Gleichung, welche der Gleichung (12) äusserst nahe

[1]) Selbstverständlich sind wir weit davon entfernt zu glauben, dass der frische Niederschlag des Aluminiumhydroxyds überhaupt in einem Gleichgewichtszustand mit der Lösung sich befinden wird. Diesem widersprechen die Alterungserscheinungen. Wir setzen bloss voraus, dass unter den Bedingungen unserer Versuche mit den Verdünnungen und dem Niederschlagausfällen die Geschwindigkeit der Erscheinungen der Alterung so gering sein muss, dass das Gel während des Experimentierens sich nicht sichtbar verändert und also das Gleichgewicht, das der Gleichung (1) entspricht, während des Experimentierens nicht verlagert wird. Gleichzeitig setzen wir voraus, dass bei Fällung des Aluminiumhydroxyds aus Lösungen von verschiedener Konzentration Gele von gleichen Eigenschaften erhalten werden.

kommt, welche aus den Verdünnungsversuchen des schwefelsauren Aluminiums resultiert (siehe Tabelle 3)[1]).

Tabelle 3. Versuche mit direkter Titration des schwefelsauren Aluminiums bei 18° C. c ist in Grammäquivalenten des Aluminiums in 1 Liter Lösung ausgedrückt.

$$p_H = 0{\cdot}95 \log c + 10{\cdot}89. \quad (13)$$

c	$\log c$	p_H gemessen	p_H berechnet nach der Gleichung (13)	Δp_H
0·330	−0·48	10·40	10·43	+0·03
0·054	−1·27	9·60	8·68	+0·08
0·0508	−1·30	9·60	9·65	+0·05
0·0205	−1·69	9·42	9·28	−0·14
0·0205	−1·69	9·36	9·28	−0·08
0·0101	−2·00	9·07	8·99	−0·08
0·0088	−2·06	8·90	8·93	+0·03
0·0051	−2·29	8·70	8·72	+0·02
0·0025	−2·59	8·35	8·43	+0·08

Folglich können wir auch unsere Voraussetzung über den Gleichgewichtscharakter als bestätigt betrachten.

Alle oben besprochenen Erwägungen, welche wir an Lösungen von schwefelsaurem Aluminium geprüft haben, gelten natürlich auch für die Lösungen von Aluminiumchlorid. Wir haben eine Reihe Versuche mit $AlCl_3$ nach derselben Methode wie mit schwefelsaurem Aluminium angestellt. Anfangs wurden Versuche vorgenommen mit Verdünnung des Äquivalenzgemisches, welches durch die Zugabe zur 0·207 norm. $AlCl_3$-Lösung einer äquivalenten Menge 1 norm. $NaOH$ erhalten wurde. Die Verdünnung wurde ebenso ausgeführt, wie wir das bei den analogen Versuchen mit dem Sulfat schon beschrieben haben.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 und Fig. 3 angeführt. Die Werte von p_H in der 4. Spalte der Tabelle sind nach der Gleichung

[1]) Diese Versuche wurden durch Titration mit Wasserstoffelektroden gegen gesättigte Kalomelelektroden im Thermostaten bei 18° angestellt. Es wurden 25 bis 50 cm³ von der schwefelsauren Aluminiumlösung genommen, zu welcher $NaOH$ aus einer Bürette (bzw. Mikrobürette in Abhängigkeit von der Konzentration der betreffenden Lösungen) hinzugegossen wurden. $NaOH$ wurde angewandt 1-, 0·5- und 0·1 norm. Die Potentiale wurden mit dem Potentiometer gemessen, mit der Genauigkeit von einigen $^1/_{10}$ Millivolt, bei ununterbrochenem Umrühren der zu titrierenden Flüssigkeit.

Tabelle 4. **Verdünnungsversuche eines äquivalenten Gemisches von $AlCl_3$ bei 18° C.**

c	$\log c$	p_H gemessen	p_H berechnet nach der Gleichung (14)	Δp_H
0·1712	− 0·767	9·78	9·82	+ 0·04
0·0856	− 1·067	9·57	9·55	− 0·02
0·0342	− 1·466	9·20	9·19	− 0·01
0·0171	− 1·767	8·88	8·92	+ 0·04
0·0017	− 2·767	8·05	8·02	− 0·03

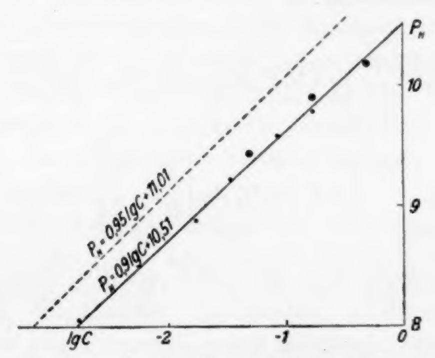


Fig. 3. Versuche bei Verdünnung des Äquivalenzgemisches (Punkte) und direkter Titration (Punkte mit kreisförmiger Umrahmung) des Aluminiumchlorids. Ordinatenachse: p_H, Abszisse: die Logarithmen der „bedingten Konzentration" des Aluminiums. Die ununterbrochene Gerade entspricht der Gleichung (14) für das Aluminiumchlorid, die punktierte der Gleichung (12) für das Sulfat.

der Geraden berechnet worden (die Gleichung wurde auf Grund experimenteller Angaben nach der Methode der kleinsten Quadrate aufgestellt):

$$p_H = 0{\cdot}9 \log c + 10{\cdot}51. \qquad (14)$$

Diese Gleichung ist graphisch auf Fig. 3 als ausgezogene Gerade dargestellt.

Wie aus der Tabelle und der Figur zu ersehen, stimmen die nach dieser Gleichung berechneten p_H-Werte ausserordentlich gut mit den gefundenen Grössen überein. Auch hier variiert also p_H linear mit $\log c$.

Der Neigungswinkel der Geraden ist hier ebenfalls nahe gleich Eins und kann ebenfalls für mittlere Konzentrationen gleich Eins gesetzt werden.

Die Versuche mit unmittelbarer Titration der Lösungen von Aluminiumchlorid von verschiedenen Konzentrationen, die auf Fig. 3

durch Punkte mit Kreisen bezeichnet sind, finden ihren Ausdruck durch dieselbe Gleichung (14), und bestätigen somit die an den Lösungen des schwefelsauren Aluminiums erhaltenen Resultate.

III.

Bei der Fällung des Aluminiumhydroxyds mit *NaOH* aus den $AlCl_3$-Lösungen tritt in jenem Bereich, wo die Teilchen des Aluminiumhydroxyds positiv geladen sind, folgendes Adsorptionsgleichgewicht (Austauschadsorption) ein:

$$\left[n\,Al(OH)_3 \cdot Aq\right]\begin{matrix}Al^{\cdot\cdot\cdot}\\ H^{\cdot}\end{matrix}\begin{matrix}Cl'\\ Cl'\\ Cl'\\ Cl'\end{matrix} + 4\,OH' \rightleftarrows \left[n\,Al(OH)_3 \cdot Aq\right]\begin{matrix}Al^{\cdot\cdot\cdot}\\ H^{\cdot}\end{matrix}\begin{matrix}OH'\\ OH'\\ OH'\\ HO'\end{matrix} + 4\,Cl'. \quad (15)$$

Das Symbol $\left[n\,Al(OH)_3\,Aq\right]\begin{matrix}Al^{\cdot\cdot\cdot}\\ H^{\cdot}\end{matrix}\begin{matrix}Cl'\\ Cl'\\ Cl'\\ Cl'\end{matrix}$

bezeichnet hier schematisch die elektropositive Micelle des Gels des Aluminiumhydroxyds[1]). Tatsächlich verläuft die Erscheinung der Austauschadsorption natürlich komplizierter, als es unsere angeführte Gleichung ausdrückt, da der Austausch der Ionen Chlor und Hydroxyl nicht restlos, sondern nur partiell vor sich gehen wird, die Micellen also gleichzeitig sowohl das Chlorion als auch das Hydroxylion in verschiedenen Proportionen enthalten werden.

Dieses Gleichgewicht wird bedeutend nach rechts verlagert werden im Vergleich zu dem analogen Gleichgewicht im Falle des schwefelsauren Aluminiums, da das Chlorion bedeutend schwächer adsorbiert wird als das SO_4''-Ion. Hieraus folgt, dass der Niederschlag des Aluminiumhydroxyds, der aus dem Chlorid entstanden ist, weniger Säureanion enthalten muss (wie schon erwähnt), als der unter analogen Bedingungsverhältnissen aus dem Sulfat erhaltene Niederschlag. Infolge der schwächeren Adsorption des Chlorions bis zum isoelektrischen Punkt, der ungefähr bei $p_H = 8$[2]) zu liegen kommt, wird die Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung im Chloridfalle niedriger sein, wie das aus der Gleichung (15) zu ersehen ist, als im Falle des Sulfats, so dass die Kurve der Chloridtitration (in den Koordinaten p_H die Menge

---

[1]) Siehe z. B.: Wiegner und Pallmann, Verh. d. 2. Komm. internat. Bodenkundl. Ges. **1930**, 92 und Pallmann, Kollch. Beih. **30**, 334. 1930. [2]) Siehe weiter unten.

zugefügter Lauge) niedriger liegen wird, als die Kurve der Sulfattitration, was denn auch in Wirklichkeit der Fall ist (siehe Fig. 1). Da der Mechanismus der Umladung der Teilchen von $Al(OH)_3$ nicht bekannt ist, so lassen sich im voraus nur schwer irgendwelche Voraussetzungen bezüglich der gegenseitigen Lage der Titrationskurven des Sulfats und des Chlorids hinter dem isoelektrischen Punkt machen. Das Experiment zeigt uns (Fig. 1), dass auch nach dem isoelektrischen Punkt die Aluminiumchloridkurve fortgesetzt niedriger verläuft als die Sulfatkurve, aber sich ihr allmählich nähert. Im Speziellen kommt die Titrationskurve des Aluminiumchlorids bei sämtlichen Konzentrationen auch im Äquivalenzpunkt niedriger zu liegen als diejenige des Sulfats, wie das aus unserer Fig. 1 sowie besonders aus der Fig. 3 zu ersehen ist, auf welch letzterer die punktierte Gerade sich auf das Sulfat [Gleichung (12)], die ausgezogene Gerade dagegen auf das Chlorid [Gleichung (14)] bezieht.

Diese Umstände gestatten einige Voraussetzungen über den Mechanismus der Umladung des Aluminiumhydroxyds und den Versuch, ein Schema der Erscheinungen zu entwerfen, welche bei Zugabe von Lauge zu denselben auftreten.

Wir nehmen an, dass die positive Ladung eines Teilchens des frisch gefällten Gels (bei saurer Reaktion der Lösung) daher rührt, dass von den peripheren Molekülen des $Al(OH)_3$ die Hydroxylionen sich abspalten und in die äussere diffuse Ionenschicht übergehen. Die an der Oberfläche zurückbleibenden positiv geladenen Ionen von $Al(OH)_2^+$ bilden die innere Belegung der Doppelschicht der Micelle. Infolge jedoch des amphoteren Charakters des Aluminiumhydroxyds wird ein gewisser Teil (ein äusserst geringer) der peripheren Moleküle in die diffuse Schicht Wasserstoffionen abgeben, dank welchem Umstand in der Innenschicht neben den Ionen $Al(OH)_2^+$ in geringer Anzahl auch die Ionen AlO_2^- vorhanden sein werden sowie auch natürlich neutrale Moleküle von $Al(OH)_3$. Die Abspaltung der Ionen OH' und $H^{\cdot}$ von den peripheren Molekülen wollen wir als deren Dissoziation bezeichnen. Wenn in der Lösung die Ionen SO_4'' bzw. Cl' anwesend sind, so vermögen sie einen Austausch mit den abzuspaltenden Hydroxylionen einzugehen und dieselben teilweise in der diffusen Schicht zu ersetzen (Austauschadsorption). Somit werden die peripheren Moleküle und die Ionen der Innenschicht mit den in der Lösung befindlichen Ionen $H^{\cdot}$, OH' und SO_4'' oder Cl' im Gleichgewicht sich befinden. Eine ganz untergeordnete Rolle wird hier der Austausch der $Na^{\cdot}$-Ionen (soweit

die Fällung durch $NaOH$ hervorgerufen wird) mit den Wasserstoffionen spielen. So ergibt sich das Schema der Struktur eines Primärteilchens des Gels, welches wir in Fig. 4 abbilden.

Die Lösung, welche mit der Micelle zu Anfang der Fällung des Aluminiumhydroxyds aus dem Sulfat oder dem Chlorid im Gleichgewicht sich befindet, lässt sich durch folgende Angaben charakterisieren:

1. Die Ionenkonzentration des Hydroxyls ist äusserst gering.

2. Die Ionenkonzentration von SO_4'' oder Cl' ist recht gross. Dabei wird das Ion SO_4'' bedeutend stärker adsorbiert als das Cl'-Ion, woraus zu folgern ist, dass bei der Austauschadsorption das Ion SO_4''

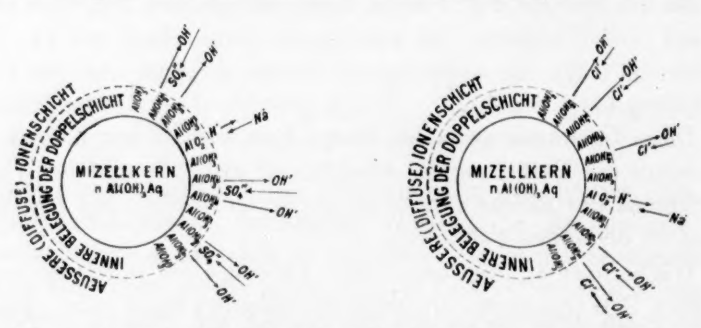


Fig. 4. Schema der Micellarstruktur des Aluminiumhydroxyds, welches aus der Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ (links) oder $AlCl_3$ (rechts) durch Fällung mit $NaOH$ und bei saurer Reaktion der Lösung erhalten worden ist. Die Pfeile charakterisieren die Austauscherscheinungen der Ionen an der Oberfläche der Micellen.

die OH'-Ionen bedeutend stärker verdrängen wird, als das Cl'-Ion es zu tun vermag.

3. Die Konzentration der Wasserstoffionen ist recht bedeutend; sie ist unvergleichlich grösser als die Konzentration der OH'-Ionen.

4. Die Konzentration der Na-Ionen ist nicht gross (zu Anfang der Fällung). Dank der starken Konkurrenz der Wasserstoffionen bei der Austauschadsorption werden die Na-Ionen hier eine nur ganz untergeordnete Rolle spielen wegen ihres im Vergleich zu den Wasserstoffionen äusserst schwachen Adsorptionsvermögens.

Daraus schliessen wir:

1. In der inneren Umhüllung der Doppelschicht findet sich ein Überschuss an $Al(OH)_2^+$-Ionen, welcher die positive Ladung derselben bedingt.

2. In der äusseren diffusen Ionenschicht (teilweise, möglicherweise auch in den peripheren Molekeln) wird eine bedeutende Anzahl des adsorbierten Anions der Säure enthalten sein, da die Verhältnisse für die Verdrängung der Hydroxylionen durch diese Anionen sehr günstig liegen.

3. Die Menge des adsorbierten Anions wird im Falle des Sulfats grösser sein als im Falle des Chlorids (bei sonst gleichen Bedingungsverhältnissen). Im Zusammenhang damit verdrängen die Ionen von SO_4'' eine grössere Menge OH'-Ionen aus der Micelle als die Cl-Ionen; bei der Fällung von $Al(OH)_3$ aus dem Sulfat werden die Lösungen alkalischer sein und die Titrationskurve des Sulfats höher steigen, als die Titrationskurve des Chlorids (siehe Fig. 1).

4. Das elektrokinetische Potential wird grösser sein bei Chlorid als bei Sulfat, da das adsorbierte Cl'-Ion von den Teilchen leichter abdissoziieren kann als das SO_4''-Ion.

5. Die Ionenadsorption des $Na^{\cdot}$ vermag nur in äusserst geringem Masse vor sich zu gehen, da der Austausch der $H^{\cdot}$-Ionen gegen Na-Ionen äusserst ungünstig ist.

Alle diese Schlüsse entsprechen vollkommen den Beobachtungen.

Wir gehen nun zum alkalischen Gebiet über, d. h. zu dem Fall der negativ geladenen Gelteilchen des Aluminiumhydroxyls. Sie entstehen beim Überschuss an hinzugefügtem $NaOH$ (oberer Teil der Titrationskurve). Die Lösung kann hier folgendermassen charakterisiert werden:

1. Die Konzentration der OH'-Ionen ist gross.

2. Die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen ist viel kleiner.

3. Die Konzentration der SO_4''-Ionen bzw. Cl' ist ungefähr dieselbe wie vorher.

4. Die Konzentration der $Na^{\cdot}$-Ionen ist von derselben Grössenordnung wie die der SO_4''- oder Cl'-Ionen.

Infolge der grossen Konzentration der OH'-Ionen und geringen der $H^{\cdot}$-Ionen wird die Dissoziation der peripheren Molekeln von $Al(OH)_3$ durch Abspaltung der OH'-Ionen vermindert, durch Abspaltung der $H^{\cdot}$-Ionen wird sie im Gegenteil vermehrt.

Infolgedessen wird in der inneren Ionenbelegung ein Überschuss an AlO_2'-Ionen enthalten sein, welcher auch die negative Ladung der Teilchen bedingt.

Das Schema des Baues eines solchen elektronegativen (primären) Teilchens ist in der Fig. 5 abgebildet.

Die Micelle wird nun in der diffusen Schicht eine merkliche Menge des adsorbierten *Na*-Ions enthalten, da die Konkurrenz des Wasserstoffions jetzt stark herabgesetzt ist.

Die Adsorption der SO_4-Ionen bzw. Cl' wird bedeutend kleiner sein als im vorausgehenden Falle, wegen der stark erhöhten Konkurrenz der Hydroxylionen. Jedoch wird auch in diesem Falle das SO_4''-Ion stärker adsorbiert werden als das Cl'-Ion, und folglich auch eine grössere Menge der *OH*-Ionen verdrängen. Infolgedessen wird denn auch hier die Titrationskurve des Sulfats höher steigen, als die Titrationskurve des Chlorids, was auch tatsächlich beobachtet wird.

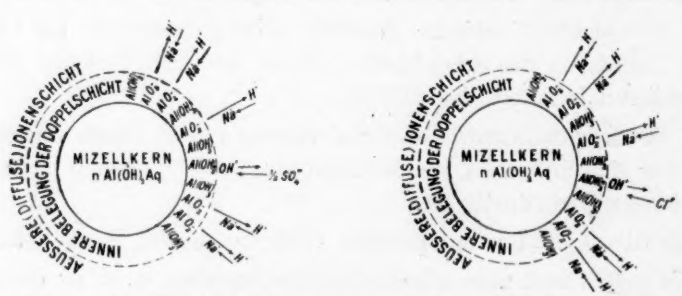


Fig. 5. Schema der Struktur der negativ geladenen Micellen des Aluminiumhydroxyds, die aus den Lösungen $Al_2(SO_4)_3$ (links) oder $AlCl_3$ (rechts) bei alkalischer Reaktion der Lösung erhalten wurden. Die Pfeile charakterisieren die Erscheinung des Ionenaustausches an der Oberfläche der Micelle.

Wie in dem ersten Falle, muss das elektrokinetische Potential im Falle des Sulfats mehr negativ sein, als im Falle des Chlorids.

Alle diese Erwägungen finden ebenfalls ihre Bestätigung durch das Experiment. Auf Grund dieses Schemas des Micellenbaues von $Al(OH)_3$ ist zu erwarten, dass bei Zugabe schwefelsauren Natriums zur Lösung des Aluminiumchlorids diese bei der Titration sich ebenso verhalten wird, wie eine Lösung des schwefelsauren Aluminiums. Die von uns angestellten Versuche haben gezeigt, dass dabei tatsächlich Titrationskurven erhalten werden, die mit den Titrationskurven des schwefelsauren Aluminiums identisch sind. Selbst in dem Äquivalenzpunkt stimmt das p_H einer Lösung, welche bei der Titration des Chlorids in Gegenwart von Na_2SO_4 erhalten wurde, vollkommen mit der Gleichung (13) überein, welche ihrerseits aus den Versuchen mit Lösungen reinen Sulfats erhalten wurde.

Aus demselben Schema lässt sich folgern, dass bei Zugabe einer grösseren Menge von Na_2SO_4 (z. B. der zehnfachen) zur Lösung des schwefelsauren Aluminiums die Titrationskurve dieser Lösung etwas höher steigen wird als ohne das Na_2SO_4, da dank der grösseren Konzentration der SO_4''-Ionen sie aus den Micellen mehr Hydroxylionen verdrängt, die Lösung alkalischer zu werden beginnt. Auch dieser Schluss hat seine volle Bestätigung durch die von uns ausgeführten Versuche gefunden.

Was den isoelektrischen Punkt anbetrifft, so stellt derselbe einen gewissen Zwischenzustand des Gels zwischen den beiden von uns besprochenen Fällen vor. Seine Lage auf der p_H-Achse wird augenscheinlich nicht nur von der Natur des amphoteren Gels, sondern auch von der Natur und Konzentration aller in der Lösung vorhandenen Anionen und Kationen abhängig sein.

Zwecks Aufklärung des Einflusses der Natur der Ionen, die in der Lösung vorhanden sind, auf die Lage des isoelektrischen Punktes seien folgende Erwägungen angeführt.

Wir können annehmen, dass das elektrokinetische Potential ζ in unserer Micelle, deren innere Ionenbelegung gleichzeitig positive wie auch negative Ladungen enthält, die (algebraische) Summe der Potentiale ζ^+ und ζ^- vorstellt, wobei ζ^+ das Potential, welches durch die positiv geladenen Ionen der Innenschicht, ζ^- hingegen dasjenige Potential, welches durch die negativ geladenen Ionen der Innenschicht bedingt wird, vorstellt:

$$\zeta = \zeta^+ + \zeta^-.$$

Für den isoelektrischen Punkt ergibt diese Gleichung:

$$\zeta = \zeta^+ + \zeta^- = 0. \tag{16}$$

Der Wert von ζ^+ ist der Anzahl der positiven Ladungen der Innenschicht der Micelle E^+ proportional, sowie einer gewissen Entfernung d^+ der Anionen der äusseren Schicht von der inneren Schicht:

$$\zeta^+ \sim E^+ \cdot d^+. \tag{17}$$

Analog dazu:

$$-\zeta^- \sim E^- \cdot d^-, \tag{18}$$

wo E^- die Zahl der negativen Ladungen in der inneren Schicht der Micelle und d^- eine gewisse mittlere Entfernung der Kationen der Aussenschicht von der Innenschicht vorstellen.

Aus (16), (17) und (18) folgt, dass im isoelektrischen Punkt:

$$-\frac{\zeta^+}{\zeta^-} = \frac{E^+ \cdot d^+}{E^- \cdot d^-} = 1$$

oder aber:

$$\frac{E^+}{E^-} = \frac{d^-}{d^+}. \tag{19}$$

Ferner können wir die äusserst wahrscheinliche Voraussetzung aussprechen, dass die Anzahl der positiven Ladungen E^+ der Innenschicht im umgekehrten Verhältnis zu der Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung steht und nur ganz wenig von der Konzentration der übrigen Ionen (Cl', SO_4'') abhängig ist.

Diese Voraussetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken

$$E^+ = K_b \frac{1}{[OH']^n} = \frac{K_b}{K_w}[H^\cdot]^n, \tag{20}$$

in welcher n eine konstante oder fast konstante, positive Grösse vorstellt, und K_b eine Konstante.

Analog diesem können wir schreiben

$$E^- = K_s \cdot \frac{1}{[H^\cdot]^m}, \tag{21}$$

wo bezüglich m dasselbe gesagt werden kann, was für n gesagt worden ist.

Aus den Gleichungen (20) und (21) folgt, dass

$$\frac{E^+}{E^-} = \frac{K_b}{K_w \cdot K_s} \cdot [H^\cdot]^{n+m}.$$

Diese Gleichung ergibt mit der Gleichung (19) für den isoelektrischen Punkt:

$$[H^\cdot]^{n+m} = K\frac{d^-}{d^+}, \tag{22}$$

oder

$$p_H = \frac{1}{n+m}\log d^+ - \frac{1}{n+m}\log d^- - \frac{1}{n+m}\log K. \tag{22a}$$

wo $K = \frac{K_s}{K_b \cdot K_w} = \text{const.}$

Wir wollen nun die isoelektrischen Micellen des Aluminiumhydroxyds, welche unter gleichen Bedingungsverhältnissen aus den Lösungen von $AlCl_3$ und $Al_2(SO_4)_3$ erhalten wurden, miteinander vergleichen. In beiden Fällen können wir die Werte von d^- als gleich

oder beinahe gleich ansprechen, da sie durch dieselben Ionen $Na^{\cdot}$ und $H^{\cdot}$ von beinahe gleichen Konzentrationen bedingt sind. Die Werte von d^+ hingegen unterscheiden sich in dieser und jener Lösung wesentlich voneinander, nämlich:

$$d^+_{Cl} > d^+_{SO_4}.$$

Infolgedessen können wir auf Grund der Gleichung (22a) schliessen, dass der isoelektrische Punkt im Falle des Chlorids auf höherer Stufe des p_H der Lösung liegen muss als im Falle des Sulfats.

Dies wird durch die Arbeiten MATTSONS[1]) bestätigt, der nachgewiesen hat, dass im Chloridfall (0·015 norm.) der isoelektrische Punkt bei $p_H = 8$ im Falle des Sulfats, aber bei $p_H = 7·5$ zu liegen kommt.

Das hier besprochene Schema des Mechanismus der Erscheinungen, welche bei der Zugabe von Laugen zum Gel des Aluminiumhydroxyds vor sich gehen, ist eine Entwicklung des von WIEGNER[2]) vorgeschlagenen Schemas des Micellenbaues und unterscheidet sich von diesem dadurch, dass es im „Aussenschwarm" der Ionen die Möglichkeit der gleichzeitigen Anwesenheit im adsorbierten Zustand sowohl der Kationen als auch der Anionen zulässt.

Infolgedessen muss zugelassen werden, dass eine derartige ampholytoide Micelle die Fähigkeit besitzen muss, sowohl die Kationen als auch die Anionen der Aussenschicht gleichzeitig auszutauschen. Einen indirekten Beweis hierzu finden wir in dem Umstande, dass eine mit negativ geladenem Gel im Gleichgewicht sich befindende Lösung, wobei das Gel durch Hinzufügen einer äquivalenten Menge $NaOH$ zum Aluminiumchlorid erhalten wurde, in dem Falle einen höheren p_H-Wert aufweist, wenn die Lösung ausser den Cl-Ionen auch noch SO_4''-Ionen enthält. In diesem Falle steigt der p_H-Wert dank dem Umstande, dass die SO_4''-Ionen eine grössere Menge der OH'-Ionen aus der Micelle verdrängen als die Cl'-Ionen, d. h. es findet die Austauschadsorption der Anionen auf der Oberfläche der negativ geladenen Teilchen statt.

Folgender Versuch liefert einen direkten Beweis für die Möglichkeit des Anionenaustausches in der Aussenschicht der negativ geladenen Micelle.

---

[1]) MATTSON, Soil Sci. **30**, 459. 1930. [2]) Z. B.: WIEGNER und MÜLLER, Z. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde (A) **14**, 321. 1929. Siehe auch PALLMANN, Kollch. Beih. **30**, 334. 1930.

Zu 25 cm³ 0·1 norm. $AlCl_3$ wurden 24·4 cm³ 0·1 norm. $NaOH$ hinzugefügt. In der Lösung (Suspension) war $p_H = 8·65$ (Wasserstoffelektrode). Nach Hinzugabe von 2·5 cm³ 1 norm. $NaSO_4$ zu dieser Lösung (nebst Niederschlag) stieg der p_H-Wert bis zu 9·06 an. Das kann nur dadurch erklärt werden, dass die SO_4-Ionen aus der Oberflächenschicht der Micelle eine gewisse Menge Hydroxylionen, welche die p_H-Werte in der Lösung steigern, verdrängt haben.

Einen anderen Beleg kann man auch den Versuchen von PALLMANN[1]) über den Austausch der OH-Ionen an dem positiv geladenen $Al(OH)_3$-Sol durch Kalium- bzw. Calciumchlorid entnehmen.

Diese Versuche zeigen, dass der Austausch der Hydroxylionen durch die Chlorionen im Falle des Kaliumchlorids stärker als im Falle des Calciumchlorids vor sich geht.

Vom üblichen Standpunkt aus ist diese Erscheinung unerwartet, da in beiden Fällen die OH-Ionen durch Cl-Ionen von gleicher Konzentration verdrängt werden.

Von unserem Schema ausgehend, können wir aber diese Tatsache dadurch erklären, dass gleichzeitig mit dem Austausch von OH-Ionen auch Verdrängung von Wasserstoffionen durch Kalium- bzw. Calciumionen vor sich geht, und letztere (als zweiwertige) eine grössere Menge von Wasserstoffionen verdrängen als erstere. Daher muss der scheinbare Austausch von Hydroxylionen stärker im Falle des Kaliumchlorids, als im Falle des Calciumchlorids sein.

Zusammenfassung.

Der durch Einwirkung von Lauge auf die Lösung des Aluminiumsalzes erhaltene Niederschlag des Aluminiumhydroxyds enthält stets eine grössere oder geringere Menge des Anions des Salzes.

Auf Grund einer Reihe Erwägungen sind die Autoren, im Gegensatz zu der herrschenden Anschauung, der Meinung, dass diese Erscheinung nicht durch die Bildung von basischen Salzen bedingt wird, sondern durch die Adsorption des Anions durch die Teilchen des positiv geladenen Aluminiumhydroxyds.

Nach der Umladung der Gelteilchen, welche bei weiterer Zugabe von Lauge einsetzt, verbleibt ein Teil des Anions trotzdem im adsorbierten Zustand. Infolgedessen wird ein Teil des Aluminium-

[1]) PALLMANN, loc. cit., S. 391.

hydroxyds im Äquivalenzpunkt, welcher im Alkaligebiet liegt, in Form von Aluminationen in Lösung gehen.

Bei Betrachtung des Gleichgewichtszustands zwischen Niederschlag und Lösung gelangten die Autoren zu dem Schluss, dass zwischen der p_H-Grösse und dem Logarithmus der „bedingten Konzentration" des Aluminiumsalzes im Äquivalenzpunkt ein geradliniges Abhängigkeitsverhältnis besteht.

Diese Schlussfolgerung hat sich experimentell bestätigt. Auf Grund der Resultate, welche während der Untersuchung der Fällung des Hydroxyds aus dem Sulfat und dem Chlorid erhalten wurden, geben die Autoren ein Bild der Erscheinungen der Austauschadsorption an der Oberfläche der Teilchen sowie ein Schema der Micellarstruktur des Aluminiumhydroxyds. Dieses Schema erklärt die beobachteten Tatsachen und gestattet eine Reihe von Schlüssen über die kolloid-chemischen Eigenschaften des Gels sowohl bei positiver, als auch bei negativer Ladung sowie im isoelektrischen Punkt zu ziehen.

Zur Passivität des Chroms. III[1]).

Eine neue Theorie derselben.

Von

Erich Müller.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 1. 32.)

Die Passivität des Chroms gegen Säuren beruht nicht auf irgendeiner Veränderung seiner Oberfläche, sondern darauf, dass das Dielektrikum Wasser nicht in sein normales Gitter eindringen kann, was — wenn auch nur ganz oberflächlich — nötig ist, wenn das Metall Ionen in Lösung senden, d. h. aktiv sein soll. Durch elektrostatische Kräfte kann man das Wasser einpressen und die Aktivität herbeiführen.

Die Beschäftigung mit dem Verhalten des Chroms gegen wässerige Lösungen von Säuren führte zu einer Feststellung, die bisher noch nicht gemacht worden war. Es war zwar bekannt, dass man das normalerweise unter Schwefelsäure passive Chrom durch Berührung mit Zink oder, was dasselbe ist, durch kathodische Polarisation aktiv machen, d. h. zur Wasserstoffentwicklung bringen kann. Es konnte aber darüber hinaus gezeigt werden, dass diese Aktivierung bei einem ganz bestimmten Potential erfolgt, dessen Lage von dem Anion der Säure mitbestimmt wird. Die Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung dieser Aktivierungspotentiale in einer Reihe von Säuren molarer Konzentration, gemessen gegen die Normalkalomelelektrode, die ich mit SCHWABE[2]) früher mitteilte, für Elektrolyt- und Thermitchrom.

Tabelle 1.

Säure	Aktivierungspotential *MiV*	
	Elektrolytchrom	Thermitchrom
HCl	— 505	— 495
HF	— 535	— 545
HBr	— 555	— 535
H_2SO_4 . . .	— 590	— 595
$HClO_4$ . . .	— 630	— 635
H_3PO_4 . . .	— 771	—

[1]) I. Mitteilung: E. MÜLLER und O. ESSIN, Z. Elektrochem. **36**, 963. 1930.
[2]) II. Mitteilung: E. MÜLLER und K. SCHWABE, Z. Elektrochem. **37**, 185. 1931.

Es ist zweifellos, dass hier ein Zusammenhang besteht zwischen Aktivierungspotential und Anionenradius[1]: Man braucht ein um so negativeres Potential, man muss um so stärker kathodisch polarisieren, um das Metall in einer Säure aktiv zu machen, je grösser dieser ist. Dies führt zu der Auffassung, dass bei dieser Erscheinung elektrostatische Kräfte im Spiele sind.

Infolgedessen wurde folgende Theorie aufgestellt. Die Oberflächenatome eines Chromkristalls binden zufolge ihrer freien Affinitäten Sauerstoff, ohne ihre Lage im Kristallgitter zu verändern, so dass das Metall mit einer gittermässig gebundenen Oxyddecke überzogen ist, deren Moleküle zufolge der Art ihres Entstehens gerichtet sind. Die normalen Maschen dieses Oxydnetzes sind so klein, dass sie die Säuremoleküle nicht hereinlassen, so dass eine Berührung des hinter dem Oxydnetz liegenden Chroms mit der Säure unterbunden ist, dass also das Metall nicht elektromotorisch wirksam werden kann. Aus demselben Grunde kann aber auch das Oxyd nicht von der Säure gelöst werden, weil für die Wechselwirkung zwischen beiden ein Eindringen der Säuremolekel in die Maschen dieses Oxydnetzes als nötig erachtet wurde. Ein solches Eindringen sollte nun durch elektrostatische Kräfte erzwungen werden, die um so grösser sein müssen, je grösser das Anion der Säure ist. Hierdurch wäre der Zusammenhang des Aktivierungspotentials mit dem Anionenradius erklärt. Wenn also das Aktivierungspotential, das einer bestimmten Säure zukommt, erreicht ist, dann verschwindet die Oxyddecke, das Metall wird „nackt“ und kann sich elektromotorisch betätigen, kann aktiv werden.

Bei einer weiteren Verfolgung der Erscheinungen stellten sich indessen dieser Theorie erhebliche Schwierigkeiten entgegen, zunächst in den Resultaten, die die Untersuchung der Auflösungsgeschwindigkeit des Chroms in den verschiedenen Säuren brachten. Diese sollen zunächst mitgeteilt werden.

Bei einer derartigen Untersuchung kann man beim Chrom nicht so verfahren, dass man das Metall einfach in die Säure gibt und nun die in einer bestimmten Zeit entwickelte Menge Wasserstoff bestimmt, um die Auflösungsgeschwindigkeit zu finden. Denn das Chrom wird nicht in allen Säuren von selbst aktiv, und wo das der Fall ist, häufig erst nach einer mehr oder weniger ausgedehnten Inkubationszeit. Vielmehr muss man so verfahren, wie es auch geschah, dass man das

---

[1]) Sicher spielt auch die Deformierbarkeit eine Rolle.

Metall in die Säure bringt, es mit Zink solange berührt, bis es aktiv wird, und dann mit der Messung beginnt.

Da es für einen Vergleich von Wichtigkeit ist, bei den verschiedenen Säuren wechselnder Konzentration gleiche Oberflächen des Metalls zu verwenden, und dies bei Thermitchrom schwer zu erreichen war, wurden ausgedehnte Versuchsreihen nur mit Elektrolytchrom durchgeführt. Kupferbleche wurden stark verchromt und mit Zaponlack bis auf eine gleich grosse verbleibende Fläche abgedeckt.

Die Versuche wurden in Wasserstoffatmosphäre bei der konstant gehaltenen Temperatur von 20° ausgeführt. Alsbald nach erzwungener Aktivität wurde mit dem Auffangen des Wasserstoffs begonnen, das bereits nach 5 Minuten beendigt wurde. Diese kurze Zeit wurde gewählt, damit die mit der Lösung des Chroms Hand in Hand gehende Aufrauhung der Oberfläche keinen auf die Grösse derselben massgebenden Einfluss ausüben konnte.

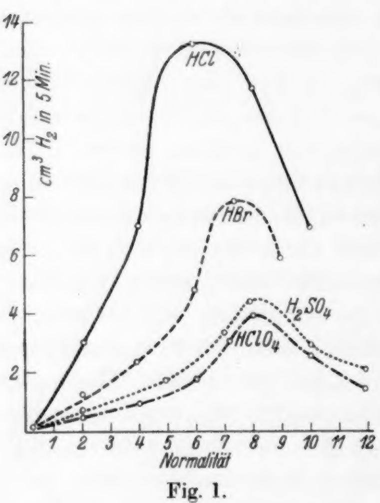


Fig. 1.

In Fig. 1 sind die erhaltenen Resultate für HCl, HBr, H_2SO_4 und $HClO_4$ graphisch dargestellt[1]). Als Abszissen dienen die Normalitäten, als Ordinaten die in 5 Minuten entwickelten Kubikzentimeter Wasserstoff. Wir sehen hier zunächst bei jeder Säure ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit, das ungefähr beim Maximum der Leitfähigkeit der Säuren liegt. Dies ist weiter nicht verwunderlich. Verwunderlich ist dagegen die überaus verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Normalität der verschiedenen Säuren. Man erfährt dieselbe, wenn man auf der Abszisse eine Senkrechte errichtet, aus deren Schnittpunkten mit den vier Kurven. Es zeigt sich, dass bei jeder Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge $HClO_4$, H_2SO_4, HBr, HCl wächst. Wieder ist es dieselbe Reihenfolge wie bei den Aktivierungspotentialen, so dass man schliessen muss: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei äquivalenten Säuren um so grösser, je kleiner der Anionenradius der Säure ist.

---

[1]) Aus einer noch nicht vollendeten Dissertation des Herrn Dipl.-Ing. Werner Müller, Dresden.

Dies ist nach der obigen Theorie schwer zu verstehen. Nach dieser sind es die Maschen des Oxydnetzes, welche für die Anionen der verschiedenen Säuren unter dem Einfluss des elektrostatischen Zuges verschieden leicht durchdringbar sind und den Unterschied im Verhalten der Säuren bedingen.

Im aktiven Zustand, in dem sich doch das Chrom bei der hier festgestellten Einwirkung auf die Säuren befindet, soll aber das Oxydnetz verschwunden sein. Welche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Funktion soll man in diesem Falle, wo die Säure unbehindert mit dem Metall in Berührung kommt, dem Anionenradius zuschreiben?

Eine weitere Schwierigkeit, welche sich obiger Theorie entgegenstellt, bringen die Erscheinungen, welche bei der anodischen Polarisation des Chroms in den verschiedenen Säuren auftreten.

Wenn man das Chrom in den molaren Lösungen, in denen es normalerweise passiv ist, anodisch polarisiert, so tritt erheblicher Stromdurchgang erst bei sehr edlen Potentialen auf, die sehr nahe dem Potential der Sauerstoffentwicklung liegen. Die Stromdichtepotentialkurven sind bei den verschiedenen Säuren nicht wesentlich verschieden, sofern man von der Brom- und Jodwasserstoffsäure absieht, bei denen die Halogene entladen werden, während bei den anderen Säuren Chromsäure gebildet wird. Sie werden noch eingehender verfolgt werden.

Wenn man aber das Chrom in der Säure zuvor aktiv macht und dann erst anschliessend anodisch polarisiert, so geht alsbald, und zwar mit steigender Polarisation, sich verstärkender Strom hindurch; das Chrom ist also aktiv, indem sich der Vorgang $Cr \rightarrow Cr^{\cdot\cdot} - 2\ominus$ abspielt, und plötzlich, nach Erreichung eines bestimmten Potentials, wird das Chrom passiv, jener Vorgang hört auf, das Potential springt unter Reduzierung der Stromstärke um ein gewaltiges Stück nach der edlen Seite. Wie es ein Aktivierungspotential gibt, so gibt es also auch ein Passivierungspotential. Das Interessante dabei aber ist, dass wieder jede Säure ein anderes, ihr eigentümliches Passivierungspotential besitzt.

Fig. 2, bei der die Anodenpotentiale des Chroms als Abszissen, die zugehörigen Stromstärken als Ordinaten dienen, lässt diese Verhältnisse deutlich erkennen[1]).

[1]) Aus einer noch nicht im Druck erschienenen Dissertation von HEMPEL, Dresden.

Tabelle 2.

Säure	Passivierungspotential *MiV*				
	Cr I	II	III	IV	Mittel
HCl	— 579	— 557	— 567	— 585	— 572
HF	— 673	— 635	— 673	— 650	— 658
HBr	— 651	— 661	— 663	— 656	— 658
H_2SO_4	— 667	— 673	— 691	— 689	— 680
$HClO_4$	— 699	— 699	— 699	— 698	— 699
H_3PO_4	— 775	— 781	— 771	— 770	— 774

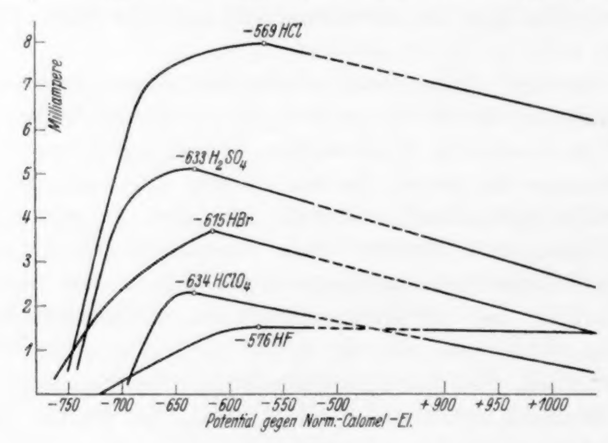


Fig. 2.

In der Tabelle 2 sind die Messungen der Werte dieser Passivierungspotentiale für eine Reihe von Säuren bei verschiedenen *Cr*-Proben zusammengestellt. Es handelt sich wieder um Elektrolytchrom, diesmal auf Platin niedergeschlagen. Die Schichtdicke musste hier stark (0·2 mm) gewählt werden, damit während der Aktivperiode nicht etwa das Chrom aufgebraucht würde. Platin wurde deshalb als Untergrund gewählt, weil bei Verwendung von Kupfer die Gefahr bestand, dass bei einer eventuell eintretenden stellenweisen Blosslegung dessen Inlösunggehen die Resultate trübte. Die Messungen wurden unter Stickstoff (sauerstofffrei) ausgeführt.

Bemerkenswerterweise besteht nun hier wieder derselbe Einfluss des Anionenradius: Je kleiner letzterer ist, um so edler liegt das Passivierungspotential. Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 ergibt: Aktivierungs- und Passivierungspotential sind Funktionen des Anions; je kleiner dieses, um so edler jene.

Diese Feststellung ist wieder im Sinne der obigen Theorie nicht zu verstehen. Denn solange bei der anodischen Polarisation das Metall aktiv ist, soll letzteres nackt sein, und welchen Einfluss bei direkter Berührungsmöglichkeit zwischen Metall und Säure das Anion auf den plötzlichen Eintritt der Passivität haben soll, ist nach ihr nicht einzusehen. Davon, dass sich bei der anodischen Polarisation auf bestimmte Höhe das Metall mit einem Salz überzieht, also von einer Bedeckungspassivität, kann hier keine Rede sein. Denn nach Überschreitung des Passivierungspotentials bleibt das Chrom ohne Strom in allen Säuren molarer Konzentration, mit Ausnahme der HCl, wochenlang passiv, obgleich hier genügend Zeit zur Weglösung des Salzes gegeben ist. Dagegen wird es sofort wieder aktiv, wenn es auch nur einen Moment kathodisch über das Aktivierungspotential polarisiert, z. B. mit Zink berührt wird.

Die hier beschriebenen Erscheinungen lassen sich in folgender Weise ausdrücken: Wenn man das passive Chrom in einer Säure über einen bestimmten Spannungswert negativ lädt, dann wird es aktiv. Nimmt man den Überfluss negativer Ladung über diese Spannung wieder fort, so wird es wieder passiv. Da nun der Mindestwert der Ladung, den man zur Erreichung der Aktivität überschreiten muss, das Aktivierungspotential, um so negativer ist, je grösser das Anion der Säure ist, so braucht man, ausgehend von einer bestimmten negativen Spannung im aktiven Zustand, auch weniger positive Beladung bei grossen Anionen, d. h. ein weniger positives Passivierungspotential.

Oder: Der aktive und passive Zustand des Metalls sind geschieden durch einen bestimmten Ladungszustand, durch ein bestimmtes Potential oder eine bestimmte Potentialzone, die für jede Säure eine verschiedene Lage besitzt, um so negativer ist, je grösser das Anion. Alle Umstände, welche den Zustand des Metalls negativer machen als diese Scheidezone, rufen den aktiven Zustand hervor, alle, welche ihn positiver machen, den passiven.

Eine Erklärung dafür geben die folgenden Überlegungen:

Nach Nernst kommt die Spannung eines Metalls bei Berührung mit seiner Salzlösung durch das Zusammenwirken von Lösungsdruck und osmotischem Druck zustande. Damit sich das Potential reversibel einstellt, ist es nötig, dass sich beide ungehindert betätigen können, was indessen nicht immer zutrifft. Dies soll hier zunächst für den Lösungsdruck gezeigt werden. Soll sich dieser betätigen, so muss eine Loslösung eines Ions aus dem Elektronenverband des Metalls erfolgen:

$$[Me_n] \rightarrow [Me_{(n-1)}]^- + Me^+.$$

Eine solche ist offenbar auf dem Metall selbst nicht möglich. Vielmehr muss zu dem Ende das Dielektrikum Wasser soweit in die Oberfläche des Gitters eindringen, dass hier eine hinreichende Schwächung der Elektronenbindung herbeigeführt wird. Dies ist normalerweise beim Chrom nicht der Fall.

Infolgedessen kann sich das reversible Metallpotential nicht einstellen, können keine Ionen in Lösung gehen. Da das die Vorbedingung für jede chemische Reaktion des Metalls ist, so wird es passiv erscheinen.

Nun kann aber das Wasser unter Deformation durch elektrostatische Kräfte zu der benötigten Tiefe einbezogen werden. Darauf ist die Erscheinung zurückzuführen, dass das Chrom durch kathodische Polarisation aktiv wird.

Das Chrom verhält sich unter Säuren, solange es passiv ist, wie ein edles Metall, an dem bei steigender kathodischer Polarisation, solange noch keine Wasserstoffentwicklung stattfindet, mehr und mehr $H^{\cdot}$-Ionen in die Doppelschicht eingereiht werden[1]), die das Dielektrikum in steigendem Masse gegen das Metall pressen, bis dessen Oberflächenatome, hinreichend in ihrer Anziehung von seiten der Elektronen des Binnenmetalls geschwächt, als Ionen sich loslösen. Das Aktivierungspotential, bei dem dieser Fall eintritt, ist denn auch, wie vorläufig erwähnt sei, von der H^+-Konzentration der Säure abhängig. Sowohl die H^+-Ionen bei ihrer Einreihung, wie auch die Metallionen bei ihrem Inlösunggehen erfahren — wie noch später eingehender gezeigt werden soll — eine Reibung gegen das Anion der Säure. Das kommt auf dasselbe hinaus, wie wenn die gesamte Säuremolekel in das Gitter unter dessen Aufspaltung in Ionen einbezogen werden muss, was um so schwieriger erfolgt, je grösser das Anion.

Wenn einmal durch kathodische Polarisation das einer Säure zukommende Einbezugspotential erreicht ist, dann wird es durch den nunmehr ermöglichten Vorgang

$$Me \rightarrow Me^{\cdot} + \ominus$$

dauernd erhalten, wenn das reversible Potential dieses Vorgangs negativer, unedler liegt als das Einbezugspotential. Beim Chrom trifft das für sämtliche untersuchten molaren Säuren zu.

Da immer der Einbezug des Dielektrikums dem Vorgang

$$Me \rightarrow Me^{\cdot} + \ominus$$

[1]) T. Erdey und M. Volmer, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 203. 1930.

vorausgehen muss und der Einbezug um so leichter ist, um so schneller erfolgt, je kleiner das Anion ist, so muss auch die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorgangs

$$2\,Me + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Me^{\cdot} + H_2 \qquad (1)$$

vom Anion in der gefundenen Weise abhängen.

Wenn man das Chrom, welches sich im aktiven Zustand befindet, anodisch polarisiert, so werden die $\ominus$, die der Vorgang

$$Me \rightarrow Me^{\cdot} + \ominus \qquad (2)$$

auf dem Metall erzeugt, abgeführt. Die Geschwindigkeit dieser Abfuhr ist der Stromdichte δ proportional. Die Geschwindigkeit V des Vorgangs (2) ist um so grösser, je grösser die Differenz des Anodenpotentials π und der Einbezugsspannung E, dem Aktivierungspotential, ist.

Wir tragen auf einer Horizontalen die Potentiale π auf, von rechts nach links unedler, negativer werdend (Fig. 3). Wir wollen annehmen $V = K\,(\pi - E)$, dann ist $V = 0$, wenn $\pi = E$. Beim reversiblen Metallpotential Me ist für zwei verschiedene E_1 und E_2 (verschiedene Säuren) $V_{E_1} = K\,(Me - E_1)$ und $V_{E_2} = K\,(Me - E_2)$. Diese V-Werte sind bei Me als Senkrechte aufgetragen. Die Linien $V_{E_1} - E_1$ und $V_{E_2} - E_2$ stellen die Abhängigkeit von V und π dar. Bei Me ist $\delta = 0$, bei E_1 sei es gleich D, D ist rechts als Ordinate aufgetragen. Die Linie $Me - D$ stellt also die Abhängigkeit von δ und π dar.

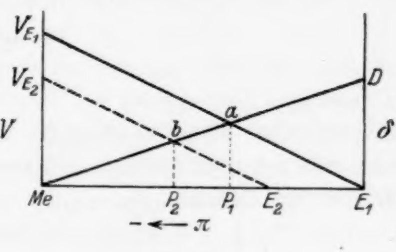


Fig. 3.

Wir erhalten so zwei Schnittpunkte a und b, bei den zugehörigen Potentialen P_1 und P_2. Sie bedeuten, dass bei diesen Potentialen die Geschwindigkeiten der Vorgänge (1) und (2) gleich sind. Führt man jetzt noch weitere $\ominus$ ab, so tritt, da diese nun nicht mehr nach (2) nachgeliefert werden, dessen maximale Geschwindigkeit ja erreicht ist, ein starkes Vakuum an $\ominus$ ein oder, was dasselbe ist, eine starke anodische Polarisation, die das Potential edler macht als E, womit momentan der Einbezug des Wassers und damit auch der Vorgang (2) verriegelt wird, und auch nach Stromunterbrechung bleibt.

P_1 und P_2 sind die als Passivierungspotentiale bezeichneten Grössen. Aus der schematischen Darstellung der Verhältnisse in Fig. 3

ersieht man deutlich, dass diese um so negativer liegen, je negativer E, das Einbezugs- oder Aktivierungspotential einer Säure, ist. Man sieht aber auch, dass bei ein und derselben Säure, also gegebenem E, Aktivierungs- und Passivierungspotential nicht zusammenfallen (E_1 und P_1 bzw. E_2 und P_2 in Fig. 3), sondern ersteres positiver als letzteres liegen muss, wie es auch beobachtet wird (vgl. Tabelle 1 und 2).

Beim reversiblen Metallpotential *Me* selbst, also ohne anodische Polarisation, findet der Vorgang (1) in den beiden sich folgenden Phasen

$$\text{I. } Me \rightarrow Me^{\cdot} + \ominus$$
$$2\ominus + 2H^{\cdot} \rightarrow H_2$$

statt, bis eben vor das Passivierungspotential anodisch polarisiert, die sich folgenden Vorgänge

$$\text{II. } Me \rightarrow Me^{\cdot} + \ominus$$
$$\ominus \rightarrow \text{abgeleitet},$$

und auf den Strecken (Fig. 3) $V_{E_1}-a$ und $V_{E_2}-b$ beide, von links nach rechts fortschreitend, II I immer mehr ablösend, immer weniger Wasserstoff bildend.

Das Chrom gehört zu den Metallen, an denen sich der Vorgang

$$Me \rightarrow Me^{\cdot} + \ominus$$

nur bei gewaltsamem Einpressen von Wasser vollzieht, an denen sich infolgedessen das reversible Metallpotential nicht von selbst einstellen kann, wenigstens nicht am normalen Gitter. Es besitzt nun aber an seiner Oberfläche anomale Stellen, in die das Dielektrikum Wasser ohne Zusatzspannung einzudringen vermag. An solchen Stellen ist das Chrom aktiv und lädt das Metall nach und nach negativ auf. Diese Aktivität soll als Restaktivität bezeichnet werden. Da es sich um eine winzige Zahl von solchen aktiven Stellen im Verhältnis zur Gesamtzahl der Oberflächenatome handelt, so geht diese „Selbstpolarisation" äusserst langsam vor sich. Und zwar ist deren Geschwindigkeit bei ein und derselben Zahl lädierter Stellen pro Oberflächeneinheit wieder von der Grösse des Anions abhängig. Darf man nämlich annehmen, dass die Lädierung auf verschieden stark erweiterte Netzmaschen des Kristallgitters zurückzuführen ist, so werden von einer gegebenen Zahl dieser bei einem grossen Anion weniger zur Selbstpolarisation herangezogen als bei einem kleinen.

Dass eine solche „Selbstpolarisation“ des Chroms in sämtlichen Säuren stattfindet, konnte gezeigt werden[1]). Man könnte erwarten, dass diese bei hinreichendem Zuwarten das Einbezugspotential erreicht. Das ist aber nur bei der molaren Salzsäure der Fall, bei den anderen molaren Säuren macht sie vorher bei einem „Grenzpotential“ halt. Der Grund ist der, dass die durch den an den lädierten Stellen stattfindenden Vorgang

$$Me \rightarrow Me^{\cdot} + \ominus \quad (2)$$

gebildeten $\ominus$ auf das $H^{\cdot}$ der Lösung ab und zu überspringen:

$$\ominus + H^{\cdot} \rightarrow H \rightarrow \text{diffundiert fort,} \quad (3)$$

und zwar um so mehr, je mehr die Selbstpolarisation vorschreitet. Ist die Geschwindigkeit von (2) und (3) gleich geworden, dann hat die Selbstpolarisation ihr Ende gefunden. Nur wenn dieses Grenzpotential das Einbezugspotential erreicht, kann das Chrom von selbst aktiv werden.

Nun ist die Geschwindigkeit von (2) mit der Zahl der lädierten Stellen wachsend, diese Zahl wieder für ein kleines Anion grösser als für ein grosses. Deshalb führt die Selbstpolarisation in Säuren mit kleinem Anion zu negativerem Grenzpotential, deshalb erreicht unter den molaren Säuren letzteres das Einbezugspotential nur bei der Salzsäure.

Aber auch bei dieser Säure bedarf es hierzu mehr oder weniger langer Zeit, einer Inkubationszeit. Wie verschieden lang die letztere sein kann, mögen folgende Versuchsdaten zeigen.

Vollständig gleichartig und gleich stark verchromte Kupferbleche, die wir der Güte des Herrn Prof. Dr. Pfanhauser verdanken, wurden in molare Salzsäure gegeben und ihr Potentialgang bis zu dem Moment zeitlich verfolgt, wo die Wasserstoffentwicklung und der Potentialsprung einsetzte. Die Bleche waren wieder bis zu einer gleich grossen, freibleibenden Fläche mit Zaponlack abgedeckt. Die Versuche wurden teils unter Wasserstoff, teils unter Stickstoff ausgeführt.

In Tabelle 3 finden sich die Inkubationszeiten vermerkt[2]). Die Proben Nr. 1 und 2 unter Wasserstoff zeigen eine wesentlich geringere Inkubationszeit, als die unter Stickstoff Nr. 3, 4 und 5. Das kommt daher, dass der Vorgang (3) durch die schnellere Abdiffusion des Wasserstoffs im letzten Falle begünstigt wird, wodurch der durch

---

[1]) Müller und Essin, loc. cit. [2]) Die Versuche entstammen einer Diplomarbeit des Herrn Böhme, Dresden.

Tabelle 3.

Chrom Nr.	Inkubationszeit Minuten	Bemerkung
1	2	unter H_2
2	4	„ H_2
3	8	„ N_2
4	15	„ N_2
5	72	„ N_2
6	62	„ H_2 poliert
7	150	„ H_2 „

Vorgang (2) bedingte Potentialanstieg — die Selbstpolarisation — verlangsamt wird. Der Unterschied zwischen Nr. 1 und 2 dagegen ist durch Verschiedenheit in der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls — Unterschied in der Zahl der lädierten Stellen — bedingt. Das geht aus der ungemein vergrösserten Inkubationszeit bei Nr. 6 und 7 hervor (unter Wasserstoff). Hier war das verchromte Blech auf der Drehbank mit einer Wollscheibe und Wiener Kalk geschwabbelt worden.

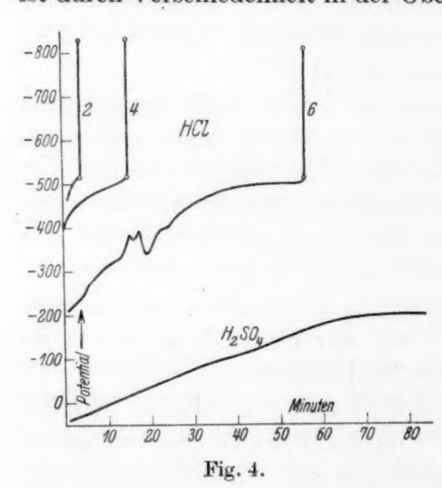


Fig. 4.

Für die Proben Nr. 2, 4 und 6 findet sich der zeitliche Gang des Potentials in Fig. 4 graphisch veranschaulicht. Hier erkennt man, wie sich das Metall von selbst mehr oder weniger schnell ein immer negativeres Potential erarbeitet und wie es im Moment, wo es das Einbezugspotential erreicht, auf das *Cr*-Potential springt und damit aktiv wird, gasförmigen Wasserstoff entwickelt. Bei den polierten Proben zeigen sich bei dem Anstieg starke Schwankungen.

Eine Kurve ist für Schwefelsäure mit eingezeichnet, um zu zeigen, dass auch bei ihr eine zeitliche Selbstpolarisation stattfindet. Sie nimmt aber hier ein Ende weit vor Erreichung des Einbezugspotentials, welches ja bei H_2SO_4 überdies einen negativeren Wert besitzt als bei Salzsäure.

Man sieht, dass mit der Zahl der lädierten Stellen die Selbstpolarisation nicht nur beschleunigt wird, sondern auch zu negativeren

Werten hinaufführen muss. So kommt es, dass man das Chrom — wenigstens das Elektrolytchrom — in sämtlichen hier in Betracht gezogenen Säuren aktiv machen kann, wenn man es unter der Säure mit einer Schmirgelscheibe reibt[1]). Ich habe früher die Wirkung der Reibung darauf zurückgeführt, dass sie eine schützende Oxydschicht hinwegnimmt. Diese Auffassung kann aber nicht aufrecht erhalten werden. Die der Reibung ausgesetzte Fläche war im Vergleich zur Gesamtfläche des Chroms gross. Infolgedessen hätte das Chrom nach kurzer Reibung aktiv werden müssen. Die Erscheinung war aber eine andere. Wurde gerieben, so stieg das Potential nach der negativen Seite nur um ein Stück, um nach Aufhören der Reibung zu positiven Werten zurückzukehren. Wurde erneut gerieben, stieg das Potential abermals ein Stück nach der negativen Seite usw., bis auf diese Weise nach und nach das Einbezugspotential erreicht wurde und damit Aktivität einsetzte. Da jede Reibung so intensiv war, dass eine Furche aus dem Metall herausgearbeitet wurde, sicher also die Oberfläche vollständig entfernt wurde, so schafft, da stets an derselben Stelle gerieben wurde, eine immer erneute Reibung keine Vergrösserung der blossgelegten Oberfläche. D. h. wenn schon die erste Reibung das schützende Oxyd entfernt hat, so ist nicht einzusehen, welche die Selbstpolarisation steigernde Wirkung eine erneute Reibung haben sollte.

In Wirklichkeit liegt die Sache vielmehr so, dass die erste Reibung eine bestimmte Zahl lädierter Stellen erzeugt. Das an ihnen in Lösung gehende Metall bewirkt eine kleine negative Aufladung, der dadurch in grösserer Konzentration abgeschiedene Wasserstoff diffundiert nach Unterbrechung der Reibung ab. Eine erneute Reibung schafft wieder neue lädierte Stellen usw.

Dies zeigt aber wieder deutlich, dass eine irgendwie veränderte Oberflächenschicht gar nicht das die elektromotorische Betätigung des Metalls hindernde Moment ist, sondern dass das nackte, direkt mit der Säure in Berührung stehende Chrom selbst an seiner elektromotorischen Betätigung gehindert ist, und zwar, wie ich vermute, dadurch, dass das Dielektrikum Wasser nicht ohne weiteres in sein normales Gitter hinreichend tief einzudringen vermag.

Das wesentliche dieser neuen Theorie ist, dass sie den alten Streit, ob die Passivität auf Oxydbedeckung, auf Ab- oder Adsorption von Sauerstoff oder auf der Bildung einer „edleren" Metallform, kurz auf irgendeiner sonstwie gearteten Änderung der Oberfläche beruht, für das

[1]) E. Müller und C. Schwabe, loc. cit.

Chrom bedeutungslos macht. Die ganz unzweideutige passivierende Wirkung des Sauerstoffs oder sauerstoffabgebender (oxydierender) Stoffe ist hier keine andere als die einer anodischen Polarisation, die, wie wir gesehen haben, das Einbezugspotential nach der positiven Seite überschreiten oder, anders ausgedrückt, die negative Ladung, die zum Einbezug des Dielektrikums nötig ist, zunichte macht.

Die Theorie schliesst nicht aus, dass es noch eine andere Art der Passivierung, eine Bedeckungspassivierung im Sinne W. J. Müllers gibt.

Wenn es nun möglich ist, durch kathodische Polarisation das $H^{\cdot}$-Ion mit seinem Wasser in das Kristallgitter elektrostatisch einzuziehen, so ist die Möglichkeit, durch anodische Polarisation das gleiche mit den Anionen zu erreichen, nicht von der Hand zu weisen, d. h. das Chrom durch anodische Polarisation zu aktivieren. In der Tat treten beim anodischen Verhalten des passiven Chroms Erscheinungen auf, die vermutlich nur durch den elektrostatischen Einbezug der Anionen zu deuten sind. Eine endgültige Entscheidung verlangt indessen eine eingehendere Verfolgung.

Zusammenfassung.

1. Das Chrom kann unter Säuren durch Zufuhr negativer Ladungen aus dem passiven in den aktiven Zustand überführt werden. Die dazu nötige Ladespannung, das Aktivierungspotential, muss um so negativer sein, je grösser das Anion der Säure ist.

2. Das Chrom entwickelt im aktiven Zustand aus äquivalenten Säurelösungen um so schneller Wasserstoff, je kleiner das Anion der Säure ist.

3. Das unter einer Säure aktiv gemachte Chrom kann durch Zufuhr positiver Ladungen passiv gemacht werden. Die dazu nötige Ladespannung, das Passivierungspotential, muss um so positiver sein, je kleiner das Anion der Säure ist.

4. Das Chrom kann von lädierten Stellen aus sich selbst allmählich negativ laden und von selbst aktiv werden, wenn das dabei erreichte Grenzpotential negativer ist als das Aktivierungspotential.

5. Zur Erklärung des Verhaltens des Chroms wird eine neue Theorie seiner Passivität entwickelt, deren Inhalt am Kopf dieser Mitteilung gegeben ist.

Dresden, Institut f. Elektrochemie u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.
27. November 1931.